

**ISSN 0355-1180**

**HELSINGIN YLIOPISTO**

**Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos**

**EKT-sarja 1480**

**KONJAC- JA GALAKTOGLUKOMANNAANIPOHJAISET  
EMULSIOKALVOT**

**Jukka Pulkkinen**

**Helsinki 2010**

## HELSINGIN YLIOPISTO — HELSINGFORS UNIVERSITET — UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty <b>Maatalous-metsätieteellinen</b>		Laitos — Institution — Department <b>Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos</b>	
Tekijä — Författare — Author <b>Jukka Pulkkinen</b>			
Työn nimi — Arbetets titel — Title <b>Konjac- ja galaktoglukomannaanipohjaiset emulsiokalvot</b>			
Oppiaine — Läroämne — Subject <b>Elintarviketeknologia (yleinen elintarviketeknologia)</b>			
Työn laji — Arbetets art — Level <b>Maisterin tutkielma</b>		Aika — Datum — Month and year <b>Toukokuu 2010</b>	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages <b>61</b>
Tiivistelmä — Referat — Abstract  <p>Emulsiokalvolla tarkoitetaan kalvoa, joka on valmistettu haihduttamalla ylimääräinen vesi pois emulsiosta. Polysakkaridipohjainen emulsiokalvo koostuu kalvonmuodostuspolysakkaridista, rasvasta, emulgointiaineesta ja pehmittimestä. Kirjallisuusosassa selvitettiin, mitä raaka-aineita polysakkaridipohjaisissa emulsiokalvoissa käytetään ja mitkä tekijät vaikuttavat emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin.</p> <p>Tutkimuksen kokeellisen osan tavoitteena oli selvittää, miten konjac-glukomannaani (KGM) ja kuusen galaktoglukomannaani (GGM) soveltuvat emulsiokalvon raaka-aineiksi. Lisäksi selvitettiin, miten rasvan tyyppi ja rasvapitoisuus vaikuttavat GGM-KGM-pohjaisten emulsiokalvojen mekaanisiin ominaisuuksiin ja vesihöyrynläpäisevyyteen. Mehiläisvahasta, mäntyöljystä ja rypsiöljystä valmistettiin emulsiokalvot, joissa oli 30 %:n (paino-% GGM:sta) rasvapitoisuudet. Lisäksi mehiläisvahasta valmistettiin emulsiokalvot, joissa oli 10 ja 50 % mehiläisvahaa. Emulsiokalvoja verrattiin vertailukalvoon, jossa ei ollut rasvaa. Kalvoissa käytetty KGM:n ja GGM:n suhde oli 1:1. Kalvoista mitattiin vesihöyrynläpäisevyys ja -läpäisynopeus, vetolujuus, Youngin moduuli ja murtovenymä. Näiden lisäksi kalvojen poikkileikkaus kuvattiin pyyhkäisy-elektronimikroskooppilla.</p> <p>GGM ja KGM soveltuvat emulsiokalvon raaka-aineiksi. Huoneenlämpötilassa kuivatuista kalvoista saatiin tasaisemman näköisiä kuin lämpökaapissa kuivatuista. Pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuvissa vahapisarot olivat öljypisaraita pienempiä, mikä mahdollisesti vaikutti siihen, että vahapisarot pysyivät paremmin kiinnittyneenä kalvomatriisissa. Öljypisaroiden koko oli kalvoissa noin 10 µm ja vahapisaroiden 2–6 µm.</p> <p>Vesihöyrynläpäisynopeus oli pienin 50 %:n mehiläisvahakalvolla (<math>p &lt; 0,05</math>). Vesihöyrynläpäisevyys laski lineaarisesti mehiläisvahapitoisuuden suurentuessa. Öljykalvot ja 10 %:n mehiläisvahakalvo eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi vesihöyrynläpäisevyyden suhteen vertailukalvosta. Pienin vetolujuus ja Youngin moduuli oli 50 %:n mehiläisvahakalvolla. Vertailukalvo oli kestävin ja jäykin. Murtovenymän suhteen kalvot eivät eronneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. Tutkimuksessa onnistuttiin valmistamaan GGM-KGM-pohjaisia emulsiokalvoja, jotka pidättivät vesihöyryä vertailukalvoa paremmin ja silti säilyttivät mekaaniset ominaisuutensa kohtuullisen hyvin.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords <b>Konjac-glukomannaani, galaktoglukomannaani, emulsiokalvot, vesihöyrynläpäisevyys, mekaaniset ominaisuudet</b>			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited <b>Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto, Helda</b>			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information <b>EKT-sarja 1480.</b>			

Tiedekunta/Osasto — Fakultet/Sektion — Faculty <b>Faculty of Agriculture and Forestry</b>		Laitos — Institution — Department <b>Department of Food and Environmental Sciences</b>	
Tekijä — Författare — Author <b>Jukka Pulkkinen</b>			
Työn nimi — Arbetets titel — Title <b>Konjac- and galactoglucomannan based emulsified films</b>			
Oppiaine — Läroämne — Subject <b>Food Technology</b>			
Työn laji — Arbetets art — Level <b>M. Sc. Thesis</b>	Aika — Datum — Month and year <b>May 2010</b>	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages <b>61</b>	
Tiivistelmä — Referat — Abstract  <p>Emulsified films are prepared by drying an emulsion. Polysaccharide based emulsified films consist of film-forming polysaccharide, fat, emulsifier and plasticiser. In the literature review, the materials used in the preparation of polysaccharide based emulsified films were discussed. The review also included a discussion of which factors affect the water barrier and mechanical properties of the emulsified films.</p> <p>The aim of the experimental study was to find out the potential of konjac glucomannan (KGM) and galactoglucomannan (GGM) in emulsified films. The effect of fat type and fat content on the water barrier and mechanical properties of the films were studied. Emulsified films which contained 30% (wt-% of GGM) fat were prepared from beeswax, rapeseed oil and pine wood oil. Fat contents of 10 and 50% were also used for beeswax. Emulsified films were compared with control films that did not contain any fat. The ratio of KGM and GGM used was 1:1. The water vapour permeability (WVP), water vapour transmission rate (WVTR), Young's modulus, tensile strength and elongation at break were measured. Films were also viewed with a scanning electron microscope (SEM).</p> <p>KGM and GGM were suitable materials for emulsified films. The surfaces of films dried at room temperature were more uniform than those dried at 60 °C. In the SEM images, wax droplets were smaller than oil droplets. The diameter of oil droplets was about 10 µm and 2–6 µm for wax droplets. Wax droplets were better entrapped in the film matrix probably due to their smaller size.</p> <p>As expected, best water barrier properties were obtained with films containing 50% beeswax (<math>p &lt; 0.05</math>). WVP of the films decreased when the content of beeswax in the film increased. Films containing 30% oils and 10% beeswax did not differ significantly from the control film in water barrier and in mechanical properties. The lowest Young's modulus was with 50% beeswax film. The control film was the stiffest and strongest. There were no statistically significant differences in elongation at break between the films. Emulsified films were successfully prepared from KGM and GGM. The water barrier properties of emulsified films were better than those of the control film and still the mechanical properties were rather well maintained.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords <b>Konjac-glucomannan, galactoglucomannan, emulsified films, water vapour permeability, mechanical properties</b>			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited <b>The Digital Repository of University of Helsinki, Helda</b>			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Further information <b>EKT Series 1480.</b>			

**SISÄLLYSLUETTELO:****TIIVISTELMÄ****ABSTRACT****ESIPUHE**

<b>1 JOHDANTO.....</b>	<b>6</b>
<b>2 KIRJALLISUUSTUTKIMUS.....</b>	<b>8</b>
2.1 Emulsiokalvot .....	8
2.1.1 Emulsiokalvojen valmistus ja rakenne .....	9
2.1.2 Polysakkaridit emulsiokalvomateriaalina.....	13
Karrageeni .....	14
Pektiini .....	15
Arabinoksyylaani.....	17
Tärkkelys.....	18
Konjac-glukomannaani .....	19
Galaktoglukomannaani .....	20
Selluloosan johdannaiset.....	21
2.1.3 Polysakkaridipohjaisten emulsiokalvojen ominaisuudet.....	22
2.1.4 Pehmittimet emulsiokalvoissa .....	24
Glyseroli.....	26
Sorbitoli.....	27
Polyetyleeniglykoli .....	28
2.2 Emulgointiaineet .....	28
2.2.1 Emulgointiaineiden merkitys emulsiossa .....	30
2.2.2 Emulgointiaineet emulsiokalvossa.....	33
Glyserolimonostearaatti .....	33
Sakkarooesterit.....	33
2.3 Rasvat emulsiokalvossa.....	34
2.3.1 Rasvan merkitys emulsiokalvossa .....	35
2.3.2 Emulsiokalvossa käytetyt rasvat .....	36
Mehiläisvaha .....	36
Palmuöljy .....	37
<b>3 KOKEELLINEN OSA.....</b>	<b>37</b>
3.1 Tutkimuksen tavoite.....	37
3.2 Materiaalit ja menetelmät .....	38
3.2.1 Materiaalit.....	38
3.2.2 Emulsiokalvojen valmistus.....	39
3.2.3 Kalvoille suoritettut analyysit .....	42
3.2.4 Tilastollinen analyysi .....	44
3.3 Tulokset .....	44
3.3.1 Rasvojen, rasvapitoisuuksien ja kuivausolosuhteiden valinta .....	44
3.3.2 Kalvojen morfologia .....	45
3.3.3 Vesihöyrynläpäisy nopeus ja vesihöyrynläpäisevyys .....	48
3.3.4 Mekaaniset ominaisuudet .....	49
3.4 Pohdinta.....	51
<b>4 PÄÄTELMÄT .....</b>	<b>55</b>
<b>LÄHDELUETTELO .....</b>	<b>56</b>
<b>LIITTEET .....</b>	<b>60</b>

## ESIPUHE

Tämä tutkielma tehtiin Helsingin yliopiston elintarvike- ja ympäristötieteenlaitoksessa vuosina 2009–2010. Työ liittyy elintarvike- ja ympäristötieteenlaitoksella tehtävään kalvo-tutkimukseen, jossa etsitään vaihtoehtoisia kalvomateriaaleja synteettisille muovikalvoille.

Työn valvojana toimi 1.1.2010 alkaen elintarviketeknologian professori Kirsi Jouppila. Työn pääohjaajana toimi elintarviketieteiden tohtori Kirsi Mikkonen. Muina ohjaajina toimi elintarviketieteiden maisteri Pia Laine ja kemian ja biokemian professori Maija Tenkanen.

Haluan kiittää avustuksesta ja opastuksesta elintarviketeknologian ja soveltavan kemian ja mikrobiologian laitosten henkilökuntaa. Ystäviä ja perhettä haluan kiittää kannustamisesta ja tuesta tutkielman tekemiseen. Haluan kiittää myös eläkkeelle siirtynyttä professori Lea Hyvöstä, joka toimi työn valvojana vuoden 2009 puolella.

Helsingissä toukokuussa 2010

Jukka Pulkkinen

## 1 JOHDANTO

Biohajoavilla kalvoilla pyritään korvaamaan synteettisiä muovikalvoja. Biohajoavien kalvojen raaka-aineina voidaan käyttää esimerkiksi polysakkarideja ja proteiineja. Polysakkaridipohjaisten kalvojen ongelmana on niiden suuri hydrofiilisyyys, jonka takia ne eivät juuri pidätä vesihöyryä (Cheng ym. 2008). Polysakkaridipohjaiset emulsio- ja laminaattikalvot ovat vesihöyryä pidättäviä kalvoja. Laminaattikalvot valmistetaan laminoimalla rasva polysakkaridikalvon pintaan omaksi kerrokseksi. Emulsiokalvot valmistetaan kuivaamalla emulsio tasaisella alustalla kalvoksi. Emulsiokalvoihin liittyviä tutkimuksia on 90-luvulla tehty vähän, mutta 2000-luvulla niiden määrä on noussut huomattavasti. Polysakkaridikalvoihin lisättävät hydrofobiset, eli vettähylkivät, aineet ovat öljyt ja vahat. Debeaufortin ym. (1993) mukaan laminaattikalvot olivat yli 10 kertaa parempia pidättämään vesihöyryä kuin emulsiokalvot. Emulsiokalvot ovat vielä nykyäänkin huonompia pidättämään vesihöyryä kuin laminaattikalvot. Emulsiokalvot ovat kuitenkin kiinnostavia erityisesti kahdesta syystä: niiden valmistaminen vaatii vain yhden kuivauskerran laminaattikalvojen vaatiessa vähintään kaksi kuivauskertaa ja emulsiokalvot ovat mekaanisesti vahvempia kuin laminaattikalvot. Lisäksi emulsiokalvoja voidaan valmistaa huoneenlämpötilassa (Quedaza Gallo ym. 2000), kun taas laminaattikalvojen valmistus vaatii korkeita valmistuslämpötiloja. Champagnen ja Fustierin (2007) mukaan elintarvikkeen pintaan voidaan suihkuttaa emulsio, jolla on erilaisia funktionaalisia ominaisuuksia. Suihkutettu emulsio muodostaa kohteen pintaan kalvon, joka voi sisältää esimerkiksi rasvaliukoisia vitamiineja (Champagne ja Fustier 2007). Polysakkaridipohjaisista emulsiokalvoista löytyy vähemmän tutkimustietoa kuin rasvaa sisältämättömistä polysakkaridikalvoista tai proteiinipohjaisista emulsiokalvoista. Tämän takia kirjallisuustutkimuksessa käsitellään myös muita kuin polysakkaridipohjaisia emulsiokalvoja.

Emulsiokalvon valmistuksessa tulee kiinnittää huomiota emulsion valmistusraaka-aineisiin. Rasva toimii emulsiokalvoissa merkittävimpana vesihöyrynläpäisevyyttä pienentävänä tekijänä. Samalla rasva kuitenkin heikentää emulsiokalvon mekaanisia ominaisuuksia, kuten vetolujuutta (Cheng ym. 2008). Karbowiak ym. (2007) mukaan rasvan tulisi olla emulsiokalvossa mahdollisimman tasaisesti jakautuneena, jotta rasva vähentäisi emulsiokalvosta läpi menevän vesihöyryyn määrää. Jotta rasva saataisiin pidettyä tasaisena emulsiossa, tulee emulsiossa olla emulgointiainetta. Polysakkaridipohjaisissa emulsiokalvoissa on pääasiassa käytetty emulgointiaineina glyserolimonostearaattia ja sakkaroosieste-

reitä (Debeaufort ja Voilley 1995, Quedaza Gallo ym. 2000, Péroval ym. 2002, Phan The ym. 2002, Chen ym. 2009). Emulsiokalvoihin lisätään myös pehmitin, joka parantaa emulsiokalvon käsiteltävyyttä. Garcían ym. (2000) mukaan emulsiokalvot, joissa ei ole pehmitintä, halkeilevat pinnasta jättäen vesi- ja kaasumolekyyleille kulkureitin läpäistä emulsiokalvo. Käytetyimmät pehmittimet emulsiokalvoissa ovat glyseroli, sorbitoli ja polyetyleeniglykoli (Debeaufort ja Voilley 1995, Quedaza Gallo ym. 2000, Karbowiak ym. 2007, Chen ym. 2009).

Polysakkaridipohjaiset emulsiokalvot ovat yleensä sameampia verrattuna polysakkaridikalvoihin (Chen ym. 2009). Tämä johtuu kalvomatriisiin lisäystä rasvasta. Kester ja Fenneman (1986) mukaan kiinteät rasvat ovat parempia pidättämään vesihöyryä emulsiokalvoissa kuin nestemäiset rasvat. Quedaza Gallo ym. (2000) eivät sitä vastoin pitäneet kiinteää rasvaa merkittävänä vähentämään emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyttä. Tärkeämpiä ominaisuuksia olivat rasvan tiheys, kiteytyminen ja hydrofobisuus (Quedaza Gallo ym. 2000). Hydrofobisina aineina emulsiokalvoissa on käytetty muun muassa mehiläisvahaa ja palmuöljyä.

Raaka-aineiden lisäksi emulsiokalvojen ominaisuuksiin vaikuttaa emulsion valmistus. Tärkeimmät emulsiokalvon ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät ovat emulsion homogeenointinopeus, -aika ja kuivausolosuhteet. Chengin ym. (2008) mukaan rasvapisaran pieni koko ja rasvan tasainen jakautuminen emulsiokalvoon antoivat paremman vesihöyrynsuojan ja paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin rasvapisaroiden suuri koko ja rasvan epätasainen jakautuminen emulsiokalvossa. Tämän takia rasvapisarat tulisi saada mahdollisimman tasaisesti emulsiokalvoon mahdollisimman pieninä pisaroina. Emulsiokalvojen kuivausolosuhteista löytyy kahdenlaisia tuloksia. Phan The ym. (2002) saivat pienimmät vesihöyrynläpäisevyydestulokset kuivaamalla emulsiokalvoja 80 °C:n lämpötilassa, kun taas Debeaufortin ja Voilleyn (1995) saivat pienimmät vesihöyrynläpäisevyydestulokset kuivaamalla emulsiokalvot huoneenlämpötilassa.

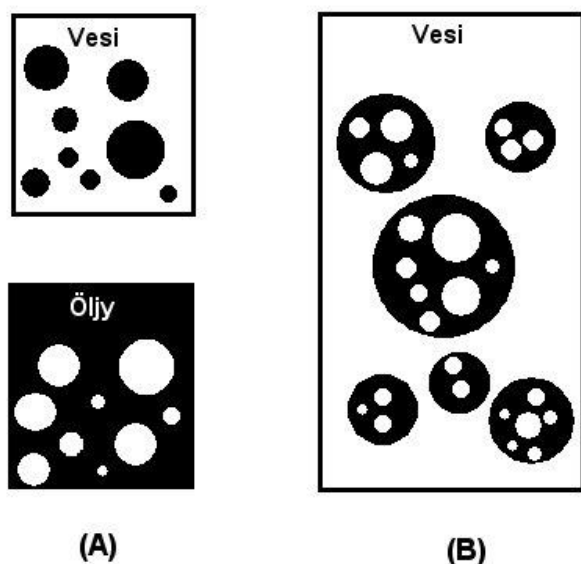
Tämän kirjallisuustutkimuksen tarkoituksena oli saada selville, mitkä asiat vaikuttavat polysakkaridipohjaisten emulsiokalvojen sameuteen, vesihöyrynsuojaan ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Lisäksi haluttiin selvittää, millaisia valmistustekniikoita, materiaaleja ja pitoisuuksia polysakkaridipohjaisissa emulsiokalvoissa on käytetty. Kokeissa haluttiin selvittää konjac- (KGM) ja galaktoglukomannaanin (GGM) soveltuvuus emulsiokalvon raaka-aineiksi. Lisäksi haluttiin saada selville, kuinka rasva ja rasvapitoisuuden muutos vaikutta-

vat GGM-KGM-pohjaisten emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin.

## 2 KIRJALLISUUSTUTKIMUS

### 2.1 Emulsiokalvot

Emulsiokalvolla tarkoitetaan emulsiota, josta ylimääräinen on vesi haihdutettu pois tasaisella alustalla. Emulsiokalvon pohjana oleva emulsio on disperssijärjestelmä, jossa on kaksi toisiinsa sekoittumatonta faasia eli jatkuva faasi ja disperssifaasi (Dalglish 2004). Emulsiokalvot ovat yleensä kahden faasin öljy vedessä -emulsioita (kuva 1a). Tällaisessa emulsiokalvossa öljy on disperssifaasina ja vesi jatkuvana faasina. Vesi öljyssä -emulsioissa rasva on jatkuvana faasina, johon vesi on dispergoituneena (kuva 1a). Kolmen faasin emulsiossa vesi on dispergoituneena öljypisaroihin, jotka ovat dispergoituneena jatkuvaan vesifaasiin (kuva 1b). Kolmannen faasin paikka määräytyy faasien rajapintajännitysten suhteiden perusteella (Friberg 1997). Kolmen faasin emulsiota on kuitenkin vaikea valmistaa ja ylläpitää.



**Kuva 1.** Kahden faasin öljy vedessä ja vesi öljyssä -emulsiot (A). Kolmen faasin vesi öljy vedessä -emulsio (B). Kuvan musta väri kuvaa öljyä ja valkoinen väri vettä (Friberg 1997).

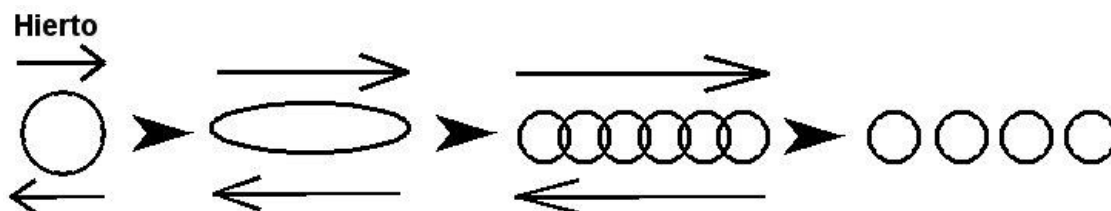
Emulsiokalvoja voidaan käyttää aktiivisina kalvoina, joihin voidaan kapseloida muun muassa aromiaineita, vitamiineja tai muita funktionaalisia yhdisteitä (Hambleton ym. 2008). Hambleton ym. (2008) valmistivat iota-karrageenipohjaisia emulsiokalvoja, joihin he kap-



seloivat n-heksanaalia aromiaineeksi. N-heksanaali kapseloitui hydrofobisuutensa johdosta emulsiokalvon rasvapisaroihin (Hambleton ym. 2008).

### 2.1.1 Emulsiokalvojen valmistus ja rakenne

Öljy vedessä -emulsio valmistetaan homogenoimalla öljyfaasi (disperssifaasi) vesifaasiin (jatkuvaan faasiin), jolloin syntyy dispersio. Homogenoinnin aikana mekaaninen energia saa aikaan sen, että öljypisaroiden koko pienenee ja yhtenäistyy (kuva 2). Homogointi voidaan suorittaa esimerkiksi korkeapainehomogenisaattorilla tai nopealla sekoittimella (Dalglish 2004). Homogointilaitteen sekoituspään tulee pyöriä yli 10 000 rpm, jotta öljypisaroiden koko pienenee. Hitaamman sekoittimen mekaaninen energia ei ole tarpeeksi suuri hajottamaan öljypisaroita pienemmiksi pisaroiksi. Korkeapainehomogenisaattorissa on pieni venttiili, josta homogenoitu emulsio tulee ulos suurella paineella turbulenttina virtauksena (Dalglish 2004). Turbulenttinen virtaus saa aikaan voiman, joka pienentää öljypisaroiden kokoa. Kun pisara venyy noin 1,5-kertaiseksi sen halkaisijasta, se ei kykene säilyttämään muotoaan ja hajoaa (Stauffer 1999a). Mekaaninen energia lisää myös faasien rajapinnan määrää emulsiossa. Öljypisaroiden koko ja jakautuminen jatkuvaan faasiin ovat riippuvaisia muun muassa homogenisaattorin rakenteesta, homogointipaineesta ja -ajasta, emulsion viskositeetista ja emulgointiaineesta ja sen pitoisuudesta emulsiossa (Dalglish 2004). Öljypisarat ovat dispersiossa pallon muotoisia (kuva 2), koska siinä muodossa pisaralla on tilavuuteensa nähden pienin mahdollinen pinta-ala. Homogointi pienentää öljypisaroiden kokoa, kunnes mekaaninen ja rajapintajännitysenergia ovat keskenään tasapainossa (Stauffer 1999a). Faasien erottuminen alkaa heti, kun mekaaninen energia poistetaan systeemistä. Emulsio ei ole pysyvä systeemi, mutta siitä saadaan pysyvämpi, kun siihen lisätään emulgointiainetta.



**Kuva 2.** Mekaanisen energian vaikutus öljypisaroihin (Stauffer 1999a).

Emulsiokalvojen valmistuksessa käytetyt homogointiajat ovat 30 sekunnin ja 5 minuutin välillä riippuen homogointilaitteesta ja homogenoitavasta materiaalista (taulukko 1).

Debeaufortin ja Voilley'n (1995) mukaan 20 000 kierrosta minuutissa 30 sekunnin ajan oli riittävä parafiinivahan homogenointiin metyyliiselluloosapohjaisessa emulsiokalvossa, koska vahapisaroiden koko ei pienentynyt 15 sekunnin homogenoinnin jälkeen kyseisessä emulsiokalvossa. Riittäväksi homogenointiajaksi suositeltiin kuitenkin 30 sekuntia. Emulsiokalvon homogenointiin käytettiin Polytron PCU-2 -homogenisaattoria (Debeaufort ja Voilley 1995). Homogenoinnin aikana emulsioon sekoittuu ilmakuplia, jotka poistetaan vakumoinnilla. Vakumoinnin jälkeen emulsio laitetaan kuivumaan tasaiselle alustalle.

Taulukon 1 mukaan emulsiokalvojen valmistuksessa on käytetty 2–16 %:n polysakkaridipitoisuuksia. Rasvapitoisuudet vaihtelevat 2,5–30 % kuiva-aineista. Emulgointiaineen määrä oli luonnollisesti riippuvainen rasvan määrästä. Emulsion muodostuksessa käytetyt lämpötilat ovat emulsiokalvotutkimuksissa olleet vähintään 75 °C.

**Taulukko 1.** Emulsiokalvotutkimuksissa käytettyjen raaka-aineiden pitoisuudet, faasien, emulsion ja emulsiokalvon muodostus.

Raaka-aineet ja niiden pitoisuudet emulsiossa	Faasien muodostus	Emulsion muodostus	Emulsiokalvon muodostus	Lähde
Metyyliiselluloosa (9 %), polyetyleeniglykoli (PEG) (1,9 %), parafiinivaha (9 %), ja emulgointiaineet (0,6 %). Emulgointiaineet olivat GMS <sup>1</sup> , asetaatti-GMS, sitraatti-GMS, sorbitoli-GMS, puhdas GMS ja polyoksietyleenisorbitaanimonoleaatti.	Parafiinivaha ja emulgointiaineet sekoitettiin vesi-etanoliliuokseen (1:2) 75 °C:n lämpötilassa. Metyyliiselluloosa ja polyetyleeniglykoli sekoitettiin 75 °C:n lämpötilassa. Lopuksi liuokset sekoitettiin keskenään.	Homogenointi Polytronilla (PCU-2) 20 000 rpm 30 s 75 °C:n lämpötilassa.	Emulsiot levitettiin kromatografialevittimellä polyvinyylikloridilla päällystetyille lasilevyille, jotka oli lämmitetty 60 °C:n lämpötilaan. Emulsiot kuivattiin 25–45 °C:n lämpötilassa, 15–40 %:n suhteellisessa kosteudessa (RH) ja ilman virtausnopeudella 0–2 m/s.	Debeaufort ja Voilley 1995
Metyyliiselluloosa (5,7 %), vesi-etyyli alkoliliuos (3:1), PEG400 (1,7 %), rasvafaasi (2,2 %) ja GMS <sup>1</sup> (0,22 %).	Metyyliiselluloosa sekoitettiin alkoliliuokseen (75 °C) magneettisekoittimella 15 min. Tähän metyyliiselluloosaliuokseen lisättiin PEG400. Tämän jälkeen homogenoitu rasvafaasi yhdistettiin metyyliiselluloosaliuoksen kanssa.	Homogenointi Polytronilla (PCU-2) 20 000 rpm 1 min.	Ilmakuplat poistettiin vakumoinnilla. Emulsiot jäähdytettiin 60 °C:sta 25 °C:n lämpötilaan. Emulsiot levitettiin kromatografialevittimellä polyvinyylikloridilla päällystetyille lasilevyille. Kuivaus suoritettiin noin 25 °C:n lämpötilassa 40 %:n RH:ssa 15–20 t.	Quedaza-Gallo ym. 2000
Arabinoksyalaani (16 %), käänteisosmoosilla suodattettu vesi, glyseroli (2,4 %), GMS <sup>1</sup> (0,55 %) ja rasvat (5,5 %). Rasvat olivat palmitiini-, steariinihappo, trioleeni ja hydrattu palmuöljy. Trioleeni on triglyseridi, jossa kiinni kolme öljyhappoketjua.	Arabinoksyalaani sekoitettiin veteen (75 °C) 40 min ajan. Rasvaliuos sekoitettiin emulgointiaineen kanssa ja lisättiin arabinoksyalaaniliuokseen.	Homogenointi Ultra Turraxilla 24 000 rpm 2 min.	Ilmakuplat poistettiin vakumoinnilla. Emulsio levitettiin kuivumaan kromatografialevittimellä polyvinyylikloridilla päällystetyille lasilevyille. Emulsiot kuivattiin 4 t 40 %:n RH:ssa ja 30 °C:n lämpötilassa.	Péroval ym. 2002

Arabinoksyylaani (16 %), glyseroli (2,4 %), hydrattu palmuydinöljy (5,5 %) ja emulgointiaineina sakkarosiesterit SP10 (HLB=2) (engl. hydrophilic-lipophilic balance, HLB) ja SP70 (HLB=15) (0,13 %).	Arabinoksyylaani sekoitettiin veteen (90 °C) 5 min ajan magneettisekoittimella (600 rpm). Tähän liuokseen lisättiin glyseroli. SP70 sekoitettiin suoraan arabinoksyylaani-glyseroliliuokseen ja SP10 sekoitettiin rasva-faasiin. Tämän jälkeen rasva- ja vesifaasit yhdistettiin.	Homogenointi Ultra Turraxilla 24 000 rpm 2 min 75 °C:n lämpötilassa.	Emulsiot levitettiin kuivumaan kromatografialevittimellä polyvinyylikloridilla päällystetyille sileille lasilevyille. Emulsiokalvot kuivattiin 8 t 30 °C:n, 40 °C:n ja 80 °C:n lämpötilassa 40 %:n RH:ssa.	Phan The ym. 2002
Iota-karrageeni (3 %), tislattu vesi ja glyseroli (noin 1 %). GMS <sup>(1)</sup> :n ja GBS <sup>(2)</sup> :n suhde oli 1:9. Rasvapitoisuudet emulsiossa olivat 1,2, 2,4 ja 3,6 %.	Iota-karrageeni ja glyseroli sekoitettiin veteen (90 °C) 15 min magneettisekoittimella (700 rpm). Tähän liuokseen lisättiin rasva-faasi. Rasva- ja kalvonmuodostusfaasi esisekoitettiin magneettisekoittimella ja homogenoitiin lopuksi.	Homogenointi Ultra Turraxilla 24 000 rpm 1 min.	Homogenoinnin jälkeen ilmakuplat poistettiin emulsioista vakumoilla. Emulsiot kaadettiin kromatografialevittimillä 1 mm:n paksuisiksi kerroksiksi sileille polymetyyli-metakrylaattialustoille. Kuivattiin 8 t 30 °C:n lämpötilassa ja 40 %:n RH:ssa.	Karbo-wiak ym. 2007
Pektiini (2–4 %), tislattu vesi, sorbitoli (0,6–2,4 %) ja mehiläisvaha (1,2 %, 2,4 % ja 3,6 %).	Pektiini liotettiin tislattuun veteen (20 °C) 18 t. Pektiiniliuokseen lisättiin sorbitoli magneettisekoittimella. Lopuksi sulatettu mehiläisvaha ja emulgointiaine lisättiin kalvoseosliuokseen.	Homogenointi 14 000 rpm 4 min.	Emulsiokalvot levitettiin sileille lasilevyille ja kuivatettiin 18 t 25 °C:n lämpötilassa ja 40 %:n RH:ssa.	Maf-toonazad ym. 2007
Konjac-glukomannaani (KGM) (7 %) ja karboksimeytyyliselluloosa (CMC) (2,1 %), tislattu vesi ja palmuöljy (2,1 %).	KGM ja CMC sekoitettiin veteen kotitalous sekoittajalla (50 °C) 15 min. Palmuöljy homogenoitiin veteen. Lopuksi emulsio ja kalvonmuodostusliuos sekoitettiin keskenään.	Palmuöljy homogenoitiin Ultra Turraxilla 20 500 rpm 5 min.	Emulsio siirrettiin yleissekoittimeen ja emulsion lopputilavuudeksi asetettiin noin 1 l. Emulsiot siirrettiin (90 g) alustoille (16-16 cm) kuivumaan huoneenlämpötilaan 20 t.	Cheng ym. 2008
Tapiokatärkkelys/dHG <sup>(3)</sup> (1,7/0,3) 2 %, ioniton vesi, glyseroli (0,3 %), sakkaroosi esterit <sup>(4)</sup> S-0770, S-1170 ja S-1570 (10–25 %) ja mehiläisvaha (10 %).	Tapioka ja dHG sekoitettiin veteen (40 °C) magneettisekoittimella.	Mehiläisvaha homogenoitiin Polyttronilla (PT3000) emulgointiaineen kanssa 3 min 10 000 rpm 95 °C:n lämpötilassa. Kalvonmuodostusfaasi lämmitettiin 95 °C:n lämpötilaan ja homogenoitiin rasvafaasin kanssa 4500 rpm 5 min.	Emulsiot jäähdytettiin huoneenlämpötilassa kevyellä magneettisekoituksella (10 min), jonka jälkeen ilmakuplat poistettiin vakumoinnilla. Emulsiot laitettiin kuivumaan petri-maljoille (58 g) kuivauskaappiin 58 %:n RH:iin ja 50 °C:n lämpötilaan 1 t. Tämän jälkeen 25 °C:n lämpötilaan 96 t.	Chen ym. 2009

Iota-karrageeni (3 %), tislattua vesi, glyseroli (0,9 %), GBS <sup>2</sup> (1,2 %) ja n-heksanaali (10 000 ppm).	Iota-karrageeni jauhe sekoitettiin veteen (65 °C) magneettisekoittimella 15 min. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin glyseroli. Aromiaine liuotettiin rasvafaasiin. Lopuksi faasit sekoitettiin keskenään.	Homogenointi Ultra Turraxilla 24 000 rpm 1 min.	Emulsiot jäähdytettiin 45 °C:n lämpötilaan ja ilmakuplat poistettiin vakuomoinnilla. Emulsiot levitettiin kuivumaan sileille polymetyyli-metakrylaattialustoille. Emulsiokalvoja kuivattiin 8 t 30 °C:n lämpötilassa ja 40 %:n RH:ssa.	Hambleton ym. 2009
Agar (3 %), suodatettu vesi, glyseroli (0,45 %), sakkaroosiesteri (SP40) (2,5 % kasviöljyn kuivapainosta) ja kasviöljyä (0–6 %).	Agar sekoitettiin veteen (95 °C) magneettisekoittimella (600 rpm) 30 min. Emulgointiaine sekoitettiin rasvafaasiin 75 °C:n lämpötilassa. Tämän jälkeen faasit yhdistettiin ja esisekoitettiin 600 rpm 5 min 75 °C:n lämpötilassa.	Homogenointi Ultra Turraxilla 24 000 rpm 2 min ja 75 °C:n lämpötilassa.	Emulsiot levitettiin 0,625 mm:n kerrokseksi kuivumaan 30 °C:n lämpötilaan ja 40 %:n RH.	Phan The ym. 2009

<sup>1)</sup> GMS on glyserolimonostearaattia, jota käytetään emulgointiaineena.

<sup>2)</sup> GBS (engl. Grinsted Barrier System 2000, GBS) on Daniscon kaupallinen tuote. GBS koostuu etikkahapon esteristä, jossa on mono- ja diglyserideja sekoitettuna 20 %:iin mehiläisvahasta.

<sup>3)</sup> dHG (decolorized hsian-tsao) on polysakkaridi, joka koostuu pääosin mannoosista, ramnoosista, galaktoosista, glukooosista, arabinoosista, ksyloosista ja uronihaposta.

<sup>4)</sup> Sakkaroosiestereiden hydrofiilisten ja lipofiilisten ryhmien suhde on ilmoitettu HLB-arvolla (engl. hydrophilic-lipophilic balance, HLB): S-0770 (HLB=7), S-1170 (HLB=11) ja S-1570 (HLB=15).

Emulsiokalvoista poistetaan ylimääräinen vesi haihduttamalla. Phan Then ym. (2002) mukaan emulsiokalvojen kuivausolosuhteet vaikuttivat oleellisesti muodostuvan emulsiokalvon rakenteeseen ja sen vesihöyrynsuojaan. Korkeissa lämpötiloissa kuivaaminen aiheutti emulsiokalvojen rakenteisiin rasvapisaroiden kermoutumista (engl. creaming), kasautumista (engl. flocculation) ja yhteensulautumista (engl. coalescence). Tämän katsottiin kuitenkin olleen emulsiokalvolle eduksi, koska rasvan kermoutuminen ja yhteensulautuminen muodosti ikään kuin oman rasvakerroksen emulsiokalvon haihtumispintaan laminaattikalvojen tapaan. Debeaufort ja Voilley (1995) tutkivat metyyli-selluloosapohjaisten emulsiokalvojen kuivausolosuhteiden vaikutusta emulsiokalvon vesihöyrynsuojaan. Tasaisin parafiinivahapisaroiden jakautuminen emulsiokalvomatriisiin, ja sitä kautta pienin vesihöyrynläpäisevyys, saatiin kuivaamalla emulsiokalvoja 25 °C:n lämpötilassa, 40 %:n suhteellisessa kosteudessa ja ilman virtausnopeudella 0 m/s. Kuivaaminen 45 °C:n lämpötilassa, 15 %:n suhteellisessa kosteudessa ja ilman virtausnopeudella 2 m/s sai aikaan parafiinivahan sulamista, joka muodosti oman kerroksensa emulsiokalvon haihtumispintaan. Emulsiokalvon kuivaaminen 45 °C:n lämpötilassa sai aikaan kuitenkin toiseksi pienimmän vesihöyrynläpäisevyystuloksen (Debeaufort ja Voilley 1995).

Phan Then ym. (2009) mukaan rasvan lisääminen polysakkaridikalvoon heikentää kalvon mekaanisia ominaisuuksia. Cheng ym. (2008) vertailivat konjac-glukomannaanipohjaisia (KGM) emulsiokalvoja KGM-kalvoihin. Emulsiokalvojen vetolujuus oli pienempi kuin polysakkaridikalvojen vetolujuus (Cheng ym. 2008). Maftoonazad ym. (2007) tutkivat mehiläisvahan määrän vaikutusta pektiinipohjaisten emulsiokalvojen mekaanisiin ominaisuuksiin. Mehiläisvahapitoisuuden lisääminen emulsiokalvossa vähensi vetolujuutta merkittävästi (Maftoonazad ym. 2007). Debeaufortin ja Voilleyn (1995) mukaan mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat myös kuivausolosuhteet. Metyyliselluloosapohjaisia emulsiokalvoja kuivattiin erilaisissa olosuhteissa, joiden perusteella hidas kuivaaminen 25 °C:n lämpötilassa, 40 %:n suhteellisessa kosteudessa ja ilman virtausnopeudella 0 m/s tuottivat vetolujuudeltaan kestävimvät emulsiokalvot.

### 2.1.2 Polysakkaridit emulsiokalvomateriaalina

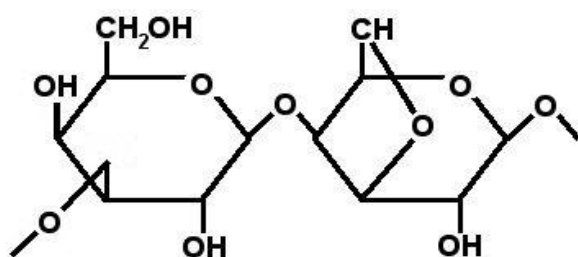
Polysakkarideilla tarkoitetaan pitkää mono- tai disakkarideista koostuvaa polymeeriketjua. Mono- tai disakkaridit ovat liittyneenä toisiinsa glykosidisilla sidoksilla (Stephen ja Churms 1995). Sakkarideihin pätee kemiallinen kaava  $C_x(H_2O)_y$ . Polysakkaridit voidaan jakaa niiden tehtävän perusteella rakenne-, varasto- ja geelinmuodostajapolysakkarideihin (Walton ja Blackwell 1973). Rakennepolysakkarideja ovat esimerkiksi selluloosa ja ksyalaani. Tärkkelys on esimerkki varasto- ja agar geelinmuodostajapolysakkaridista. Polysakkaridiketjut voivat olla sivuketjullisia tai lineaarisia. Lineaarisia polysakkarideja ovat muun muassa selluloosa, alginaatti ja pektiini. Sivuketjujen lisääntyessä polysakkaridin ominaisuudet, kuten vesiliukoisuus, viskositeetti ja geeliytyminen, muuttuvat (Stephen ja Churms 1995). Polysakkaridien sivuketjut koostuvat yksittäisistä tai useammista sokerimolekyyliketjuista. Polysakkaridien sivuketjuissa voi olla myös kiinnittyneenä karboksyyli-, sulfaatti- tai metyylieriäryhmiä (Hoefer 2004a).

Veteen sekoitettuna polysakkaridit muodostavat ympärilleen vesisylinterin, joka pysyy ”kiinnittyneenä” polysakkaridissa (Hoefer 2004a). Osa polysakkarideista ei kykene muodostamaan geelejä, mutta ne toimivat paksuntajina eli nostavat liuoksen viskositeettia. Polysakkaridin molekyylipaino vaikuttaa sen reologisiin ominaisuuksiin vesiliuoksessa (Stephen ja Churms 1995). Vesiliuoksen viskositeetti suurenee, kun siihen sekoitetun polysakkaridin molekyylipaino suurenee (Coffey ym. 1995). Osa polysakkarideista muodostaa reversiibeileitä geelejä, eli uudelleenlämmittäminen muuttaa geelin takaisin nestemäiseen muotoon. Toiset polysakkaridit ovat irreversiibeileitä geelejä, eli ne eivät muutu takai-

sin nestemäiseen muotoon lämmitettäessä (Coffey ym. 1995). Osa polysakkarideista tarvitsee geelinmuodostamiseen ioneja. Tällainen polysakkaridi on muun muassa matalan esteeröitymisasteen pektiini, joka tarvitsee kalsiumionin geelinmuodostamiseen (Hoefer 2004b). Seuraavassa on keskeisimpiä polysakkarideja, joita on käytetty erilaisissa emulsiokalvotutkimuksissa pääraaka-aineina (taulukko 1).

### Karrageeni

Karrageeni on luonnossa esiintyvä rakennepolysakkaridi, mitä eristetään muun muassa punamerilevästä. Karrageenia uutetaan miedosti emäksisissä olosuhteissa, jonka jälkeen uute puhdistetaan suodattamalla selluloosakalvon läpi (Hoefer 2004b). Karrageenit ovat hyviä muodostamaan suolaa ja lämpöä kestäviä reversiibeileitä geelejä vesiliuoksessa (Piculell 1995). Karrageenit ovat lämpövakaita neutraalissa pH:ssa, mutta happamassa ympäristössä ne reagoivat lämmittämiseen. Happamissa olosuhteissa karrageenin galaktoosiketju hydrolysoituu, minkä takia geeli menettää geelinmuodostusominaisuuksia (Hoefer 2004b). Karrageeni rakentuu peräkkäisiä D-galaktoosiyksiköistä (kuva 3), jotka ovat kiinni toisissaan satunnaisesti 1→3- ja 1→4-sidoksilla (Stanley 1990). Yli kuuden luonnossa esiintyvän karrageenin ominaisuudet vaihtelevat niissä olevien sivuketjujen mukaan (Stanley 1990). Sivuketjut voivat olla ionisia sulfaatti- ja pyryvaattiryhmiä tai ionittomia metoksyyliryhmiä. Yleisimmät karrageenit ovat iota-, lambda- tai kappa-karrageeneja, mutta niiden puhtausaste vaihtelee, eli ne sisältävät yleensä pieniä määriä muun muassa myy-, zeta-, beta- ja theta-karrageeneja (Stanley 1990).



**Kuva 3.** Karrageenin pääketjun rakennekaava, jonka oikeanpuoleisessa galaktoosiyksikössä 3→6-anhydro-rakenne (Stanley 1990).

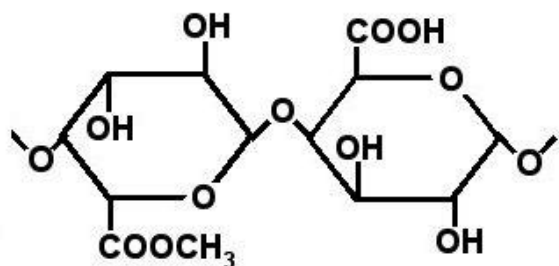
Lambda- ja iota-karrageenit muodostavat geelin vesiliuoksessa 3→6-anhydro-rakenteidensa avulla (kuva 3). Lambda-karrageeni ei pysty muodostamaan geelejä, koska siltä puuttuu 3→6-anhydro-rakenne (Piculell 1995). Lambda-karrageeni muodostaa kylmässä vedessä pelkästään viskoosin liuoksen. Iota- ja kappa-karrageeni tarvitsevat geelin-

muodostukseensa ioneja. Iota-karrageeni muodostaa vahvimman geelin  $\text{Ca}^{2+}$ -ionin ja kappa-karrageeni  $\text{K}^+$ -ionin avulla (Piculell 1995). Iota-karrageenia käytetään liuoksien vakauttamiseen (engl. stabilization), paksuntamiseen ja lämpöreversiibeiden geelien muodostamiseen (Hambleton ym. 2009).

Karbowiak ym. (2007) ja Hambleton ym. (2009) valmistivat emulsiokalvoja iota-karrageenista, joka koostui 1→3-sitoutuneista D-galaktoosi-4-sulfaatti- ja 1→4-sitoutuneista D-galaktoosi-2-sulfaattiyksiköistä (Hambleton ym. 2009). Karbowiak ym. (2007) saivat valmistettua iota-karrageenista tiiviin ja jatkuvan emulsiokalvomatriisin, johon rasvapisarat jakautuivat tasaisesti. Iota-karrageenin nopea geelinmuodostus tiiviiksi karrageeniverkostoksi vähensi rasvapisaroiden liikkumista ja yhteentörmäystä, minkä takia rasvapisarat pysyivät homogeenisesti jakautuneena emulsiokalvossa. Sitä vastoin Hambleton ym. (2007) valmistamat iota-karrageenipohjaiset emulsiokalvot olivat epätasaisia rasvan suhteen (taulukko 1). Rasva liikkui kuivaamisen aikana emulsiokalvon haihtumispintaan johtuen disperssifaasin ja jatkuvan faasin tiheyseroista (Hambleton ym. 2007).

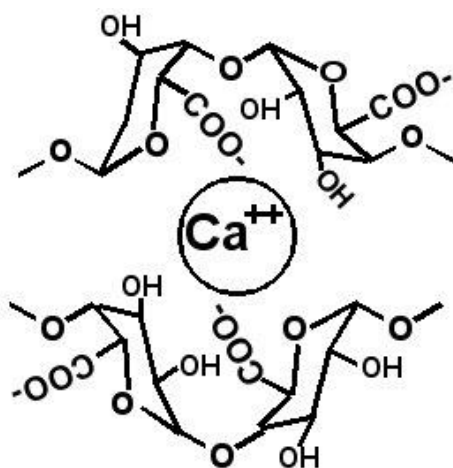
### Pektiini

Pektiiniä esiintyy rakennepolysakkaridina kaikissa maalla kasvavissa kasveissa. Kaupallinen pektiini eristetään miedosti happamassa ympäristössä esimerkiksi sitrushedelmien kuorista (Hoefer 2004b). Pektiinin pääketju rakentuu lineaarisesti 1→4-sitoutuneista  $\alpha$ -D-galaktouronihappoyksiköistä (kuva 4), joissa esiintyy satunnaisesti 1→2-sitoutuneita L-ramnoosiyksiköitä keskimäärin yhdestä neljään prosenttiin (Voragen ym. 1995). Sivuketjuissa on vaihtelevia määriä metyyli- tai metoksyyliestereitä ja neutraaleja sokereita, kuten D-galaktoosi-, L-arabinoosi- ja D-ksyloosiyksiköitä (Voragen ym. 1995). Pektiinin geelinmuodostusominaisuudet riippuvat sen esteröitymisasteesta (Kester ja Fennema 1986). Pektiiniä kutsutaan LM-pektiiniksi (engl. low methoxy, LM), mikäli sen esteröitymisaste on alle 50 %. Mikäli pektiinin esteröitymisaste on yli 50 %, kutsutaan sitä HM-pektiiniksi (engl. high methoxy, HM) (Hoefer 2004b). Maftoonazad ym. (2007) käyttivät pektiinipohjaissa emulsiokalvoissa HM-pektiiniä, koska sillä oli hyvät kalvonmuodostusominaisuudet. LM-pektiini tarvitsee kalsiumia geelin muodostukseen. LM-pektiini voidaan palauttaa geelistä uudelleen nestemäiseen muotoon, kun taas HM-pektiiniä ei voida. Lisäksi LM-pektiini muodostaa geelin melkein välittömästi, kun sopivat olosuhteet ovat tarjolla. Sitä vastoin HM-pektiinillä esiintyy geelinmuodostuksessa viivettä (Rolin ja Vries 1990).



**Kuva 4.** Pektiinin rakennekaava (Rolin ja Vries 1990).

Pektiini ei liukene veteen siinä muodossa, jossa se kykenee muodostamaan geelin (Rolin ja Vries 1990). Homogeenisen pektiinigeelin saamiseksi pektiini tulee sekoittaa tasaisesti veteen, jonka lämpötila on vähintään 60 °C. HM- ja LM-pektiinien geeliytymismekanismeja ei aivan tarkkaan tunneta, mutta erilaisia hypoteeseja ja teorioita on esitetty. HM-pektiinin geeliytymismekanismin arvellaan johtuvan pektiiniketjujen välillä olevista vetysidoksista ja estereiden hydrofobisten osien vuorovaikutuksesta (Rolin ja Vries 1990). LM-pektiinin geeliytymismekanismissa on yleisesti hyväksytty pektiinin ja kalsiumionin yhteisvaikutus (kuva 5). Pektiiniketjun karboksyyli-ryhmät muodostavat ionisidoksen kahden arvoisen kalsiumionin kanssa (Rolin ja Vries 1990).



**Kuva 5.** LM-pektiinin geeliytymismekanismi (Rolin ja Vries 1990).

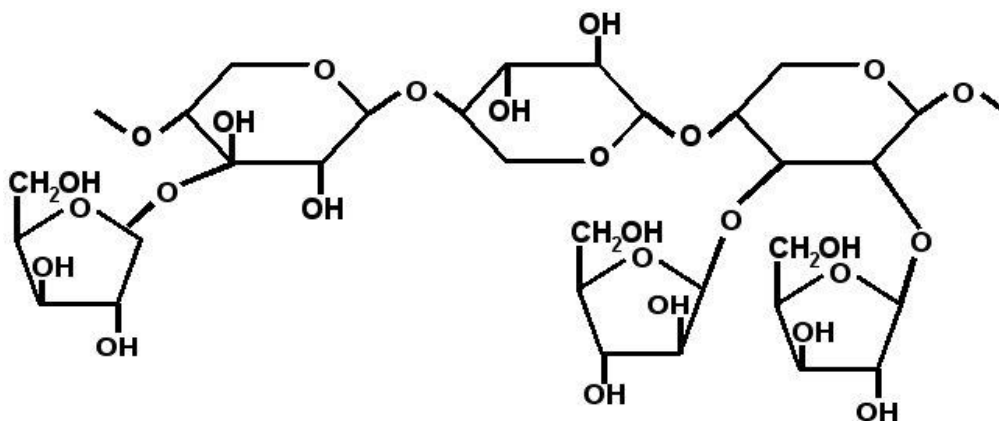
Maftoonazad ym. (2007) valmistivat pektiinipohjaisia emulsiokalvoja, joissa he käyttivät HM-pektiiniä (79 %). HM-pektiiniä pidettiin hyvänä emulsiokalvon pääraaka-aineena, jolla oli hyvät kalvonmuodostusominaisuudet. Tutkimuksessa käytettiin aluksi rasvoina kaakaovoita ja mehiläisvahaa, mutta kaakaovoista luovuttiin, koska se teki kalvoista kelleräviä. Mehiläisvahan kanssa emulsiokalvot olivat helpommin käsiteltävämpiä kuin kaakaovoin kanssa. Emulsiokalvon mekaaniset ominaisuudet muuttuivat, kun pektiinin, mehi-



läisvahan ja sorbitolin pitoisuuksia muuteltiin. Vetolujuus väheni, kun mehiläisvahan pitoisuutta nostettiin. Sama tulos saatiin nostamalla sorbitolin pitoisuutta. Vetolujuus suureni, kun pektiinin pitoisuutta emulsiokalvossa nostettiin (Maftoonazad ym. 2007).

### Arabinoksyylaani

Arabinoksyylaanin ominaisuudet vaihtelevat sen mukaan, mistä se on eristetty (Höije ym. 2005). Arabinoksyylaania saadaan uutettua suuria määriä kerrallaan emäksen avulla. Emäsuutto aiheuttaa kuitenkin arabinoksyylaanin deasetylaation (Höije ym. 2005). Natiivi arabinoksyylaani on hyvin hygroskooppinen, eli se kykenee imemään suuren määrän vettä itseensä (Péroval ym. 2002). Arabinoksyylaanin hygroskooppisuus suurenee sen mukaa, mitä enemmän sillä on arabinoosiryhmiä sivuketjuina (Sternemalm ym. 2008). Arabinoksyylaanista saadaan vesiliukoinen emäskäsittelyllä (Phan The ym. 2002). Arabinoksyylaanin pääketju koostuu lineaarisista 1→4-sitoutuneista β-ksylaaniyksiköistä (kuva 6), joiden sivuketjuina on yksittäisiä 1→3- ja/tai 1→2-sitoutuneita α-L-arabino-, D-ksylaani- ja D-glukouronihappoyksiköitä (Péroval ym. 2004).



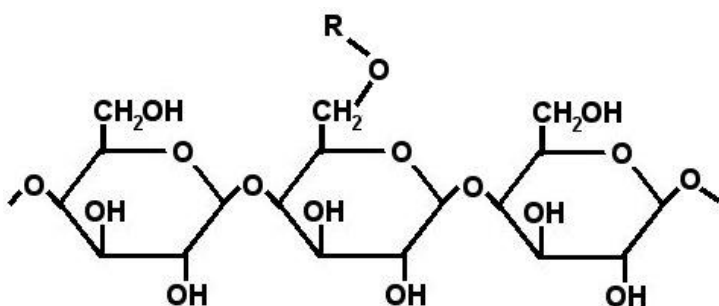
**Kuva 6.** Arabinoksyylaanin rakennekaava (Stephen 1983).

Péroval ym. (2002) ja Phan The ym. (2002) valmistivat arabinoksyylaanista kalvoja ja emulsiokalvoja. Pérovalin ym. (2002) mukaan arabinoksyylaanista valmistetut emulsiokalvot olivat sameampia kuin arabinoksyylaanikalvot. Arabinoksyylaanipohjaisen emulsiokalvon vetolujuus oli noin neljä kertaa heikompi kuin arabinoksyylaanikalvon vetolujuus. Murtovenymä oli trioleenia (taulukko 1) sisältäneissä emulsiokalvoissa keskimäärin muutaman prosentin suurempi verrattuna arabinoksyylaanikalvoihin (Péroval ym. 2002). Phan Then

ym. (2002) valmistamat arabinoksyylaani pohjaiset emulsiokalvot olivat vetolujuudeltaan noin kaksi kertaa heikompia kuin arabinoksylaanikalvot.

### Tärkkelys

Tärkkelys on luonnossa runsaasti esiintyvä varastopolysakkaridi (Walton ja Blackwell 1973), jota saadaan muun muassa viljakasveista. Viljakasvien jyvät, palkokasvien siemenet ja varret sekä tietyt hedelmät sisältävät tärkkelystä keskimäärin 30–85 %:a niiden kuivapainosta (Zobel ja Stephen 1995). Vehnän jyvistä saadaan erotettua tärkkelys jauhamalla jyvän kuori rikki. Jyvän kuoren erottamisen jälkeen saadaan mikroskooppisen pientä jauhopartikkelia, joka koostuu tärkkelyksestä ja gluteiinista. Puhdistusprosessin jälkeen saadaan valkoista tärkkelysjauhetta, joka ei liukene kylmään veteen (Zobel ja Stephen 1995). Kaupallisesti saatavilla oleva tärkkelys rakentuu amyloosista ja amylopektiinistä, joiden suhde on keskimäärin 1:3. Amyloosi ja amylopektiini rakentuvat lineaarisista 1→4-sitoutuneista  $\alpha$ -glukoosiyksiköistä (Zobel ja Stephen 1995). Amylopektiiniin on kiinnittynyt sivuketju glukoosiyksikön kuudenteen hiileen (kuva 7).

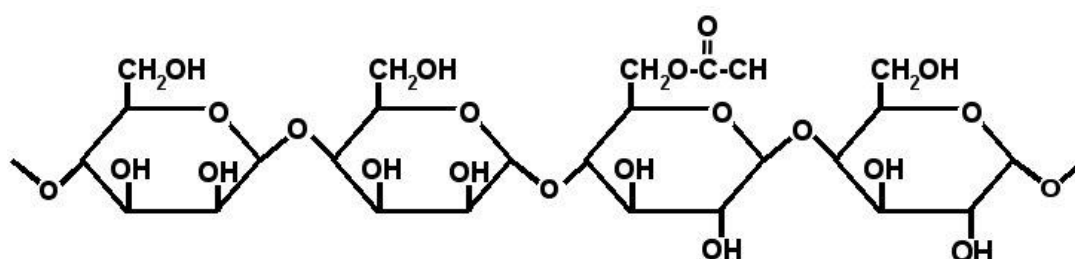


**Kuva 7.** Amylopektiinin rakennekaava, jossa R kuvaa glukoosiyksikköä (Zobel ja Stephen 1995).

Chen ym. (2009) valmistivat emulsiokalvoja tapiokatärkkelyksestä ja dHG:sta (taulukko 1), johon he lisäsivät mehiläisvahaa ja sakkaroosiestereitä (S-0770, S-1170 ja S-1570) emulgoitainneiksi. Emulsiokalvon pinta oli epätasaisempi ja sameampi kuin tapiokatärkkelys/dHG-kalvon pinta. Emulsiokalvojen vetolujuus oli noin puolet pienempi kuin tapiokatärkkelys/dHG-kalvojen vetolujuus. Murtovenymä oli emulsiokalvossa keskimäärin puoli prosenttia tapiokatärkkelys/dHG-kalvoa pienempi.

## Konjac-glukomannaani

Konjac-glukomannaani (KGM) eristetään *Amorphophallus konjac* -kasvista. KGM on käytetty pitkään ravintona ja lisäaineena Kiinassa ja Japanissa (Zhang ym. 2005). KGM:lla, joka koostuu pääosin mannoosista ja glukoosista, on tutkimusten mukaan terveyttä edistäviä ominaisuuksia. Ruokaan sekoitettuna KGM sisältää paljon ravintokuitua ja lisää kylläisyydentunnetta. Lisäksi diabeetikoiden verensokerin on todettu olevan normaalia alemmalla tasolla, kun he ovat nauttineet ruokaa, jossa on ollut mukana KGM:a (Zhang ym. 2005). KGM-jauhetta käytetään viskositeetin nostamiseen tai geelin muodostamiseen. KGM turpoaa kylmässä vedessä mutta vaatii 90 °C:n lämpötilan, jotta se saadaan kokonaan liukemaan veteen (Hoefer 2004b). KGM:n pääketju koostuu 1→4-sitoutuneista β-D-mannoosi- ja D-glukoosiyksiköistä (kuva 8). Mannoosin ja glukoosin suhde KGM:ssa on noin 1,6:1. Sivuketjut ovat 1→6-sidoksella pääketjussa kiinni olevia glukoosi- ja mannoosiyksiköitä (Katsurayan ym. 2003, Hoefer 2004b). Pääketjusta haarautuu sivuketjuja noin 8 %:n verran. Ne koostuvat kaksi kertaa useammin glukoosista kuin mannoosista (Katsurayan ym. 2003). KGM sisältää keskimäärin yhden asetyyliryhmän 6–20 sokeriyksikköä kohden (Hoefer 2004b). KGM:n liukoisuus veteen suurenee, kun KGM:n partikkelikokoa pienennetään ja veden lämpötilaa nostetaan. KGM:n vedensidontakyky luonnollisesti vähenee, kun siihen lisätään esimerkiksi suoloja tai sokereita (Hoefer 2004b). KGM:n alkalointi eli emäksen lisäys ja lämmittäminen aiheuttavat KGM:n deasetyloitumisen, jonka johdosta KGM:sta muodostuu irreversiibeli lämpöä kestävän geeli (Hoefer 2004b). Samalla saadaan myös suoloja ja happoja kestävä geeli.



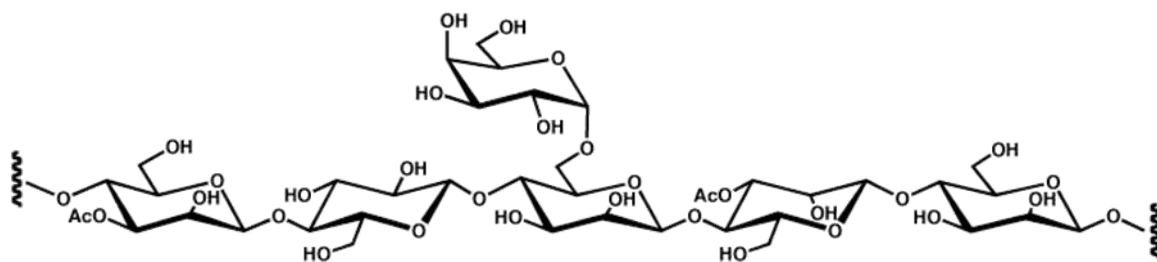
**Kuva 8.** KGM:n rakennekaava. Vasemmalta oikealle kaksi mannoosi- ja kaksi glukoosiryhmää, joista ensimmäisen glukoosiyksikön kuudennessa hiilessä on kiinni asetyyliryhmä (Hoefer 2004b).

Cheng ym. (2008) valmistivat KGM:sta ja karboksyyli-metyyliselluloosasta (CMC) emulsiokalvoja. KGM-palmuöljy- ja KGM-CMC-palmuöljy-kalvoluoksiin lisättiin kaliumhydroksidia, jolla oli selvä vaikutus emulsiokalvojen mekaanisiin ominaisuuksiin. Alkaloidut KGM-CMC-emulsiokalvot olivat mekaanisilta ominaisuuksiltaan keskimäärin vahvempia kuin KGM-emulsiokalvot. Pienin vesihöyrynläpäisevyys saatiin alkaloiduilla KGM-

kalvoilla ja toiseksi pienin alkaloiduilla KGM-CMC-palmuöljy-emulsiokalvoilla (Cheng ym. 2008).

### Galaktoglukomannaani

Galaktoglukomannaani (GGM) on vesiliukoinen polysakkaridi, joka rakentuu galaktoosista, glukoosista ja mannoosista (kuva 9). GGM:a esiintyy luonnossa rakennepolysakkaridina, mitä voidaan eristää muun muassa havupuista (Willför ym. 2008). GGM:a voidaan eristää emäsuutolla, mutta se aiheuttaa muutoksia GGM:n rakenteeseen. Willför ym. (2003) eristivät asetyyligalaktoglukomannaania kuusesta (*Picea abies*) etanoliuuton avulla. Liuenneen GGM:n pääketju rakentuu mannoosi- ja glukoosiyksiköistä. Mannoosiyksiköiden kuudennessa hiilessä on yleensä kiinni galaktoosiryhmä. Mannoosin, glukoosin ja galaktoosin suhde on 4:1:0,5 (Willför ym. 2003).

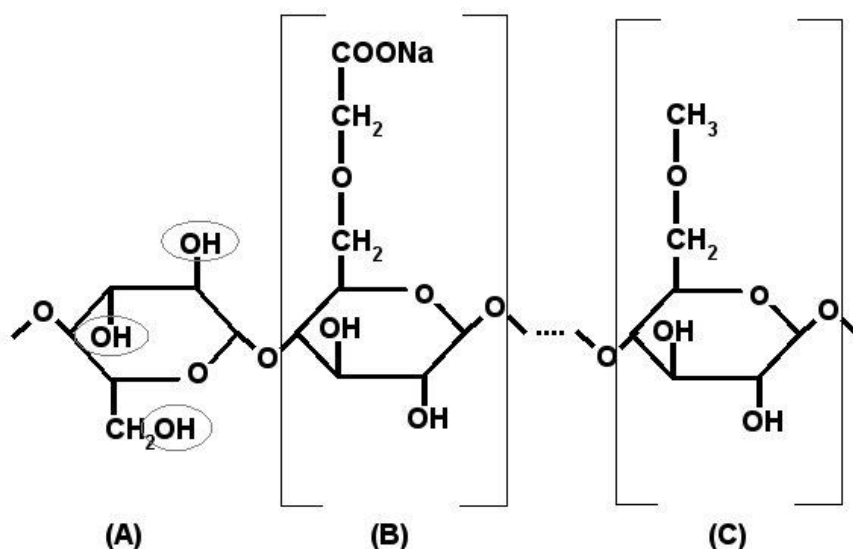


**Kuva 9.** Galaktoglukomannaanin rakennekaava.

Mikkonen ym. (2009) valmistivat emulsion galaktoglukomannaanista, appelsiiniöljystä, natriumbentsoaatista ja sitruunahaposta. Kokeessa käytettiin kahdenlaista GGM:a, joista ensimmäinen oli sumutuskuivattua GGM:a. Toinen oli etanolilla saostettua ja 40 °C:n lämpötilassa vakuumikuivattua GGM:a. Näistä etanolilla saostettu ja vakuumikuivattu GGM oli tehokkaampi emulgointiaine ja parempi emulsion vakauttaja (engl. stabilizer). GGM:n lisäys emulsioon lisäsi emulsion sameutta, mutta sameus kuitenkin väheni 14:sta päivän varastoinnin aikana. Emulsio hajosi nopeasti 45 °C:n varastointilämpötilassa, mutta tätä alemmassa lämpötilassa saatiin pysyvä emulsio. Tarvittava GGM:n pitoisuus oli riippuvainen käytetystä GGM:n tyypistä ja siitä, kuinka pitkään emulsiota säilytettiin (Mikkonen ym. 2009).

## Selluloosan johdannaiset

Selluloosa on maailmassa runsaimmin luontaisesti esiintyvä orgaaninen aine (Coffey ym. 1995). Selluloosa koostuu peräkkäin olevista 1→4-sitoutuneista β-glukoosiyksiköistä (Coffey ym. 1995). Karboksyylimetyyliselluloosa (engl. carboxymethyl cellulose, CMC) ja metyyliselluloosa (engl. methyl cellulose, MC) ovat kemiallisesti muokattuja polysakkariideja, joiden valmistusreaktioissa glukoosiyksikköjen hydroksyyliiryhmiä (kuva 10a) korvataan karboksimetyyliiryhmillä. Mikäli glukoosiyksikön kaikki kolme hydroksyyliiryhmää korvataan karboksimetyyliiryhmillä, saadaan metylointiasteeksi 3,0. CMC:n (kuva 10b) valmistuksessa selluloosa liuotetaan natriumhydroksidiliuokseen, johon lisätään dikloorietikkahappoa (Hoefer 2004b). Reaktioiden jälkeen CMC pestään ja kuivataan. MC valmistetaan samalla tavalla, mutta reagenssina käytetään metyylikloridia (kuva 10c) (Hoefer 2004b). MC:n valmistuksessa saadaan lopputuotteeksi valkoista, hajutonta ja mautonta jauhetta (Quezada Gallo ym. 2000). Kaupallisesti saatavilla olevan CMC:n metylointiaste vaihtelee välillä 0,4–1,5 (Coffey ym. 1995). Quezada Gallo ym. (2000) käyttivät emulsiokalvoissaan MC:a, jonka metylointiaste oli noin yksi.



**Kuva 10.** Glukoosiyksikön, jonka korvattavat hydroksyyliiryhmät ympyröityinä (a). CMC:n (b) ja MC:n (c) rakennekaavat (Hoefer 2004b).

Selluloosan johdannaiset muodostavat vedessä läpinäkyviä ja pseudoplastisia liuoksia. CMC ja MC käyttäytyvät kuitenkin eri tavalla lämmitettäessä (Hoefer 2004b). CMC on tyypillinen geelinmuodostaja, eli lämmitettäessä CMC:n viskositeetti pienenee ja jäähdettäessä suurenee. MC käyttäytyy juuri päinvastoin eli alkavassa geelinmuodostuslämpötilassa se muodostaa geelin ja jäähtyessään se palaa takaisin nestemäiseen muotoon (Hoefer

2004b). Erot CMC:n ja MC:n välillä johtuvat niiden sivuketjuista ja näiden tuomista ominaisuuksista. MC:n geelinmuodostusominaisuudet riippuvat metyyli- ja hydroksyyli-ryhmien välisestä suhteesta (Coffey ym. 1995). Kun metyyli-ryhmien määrää glukoosiyksiköissä lisätään, MC-geelistä tulee lämmittämisen jälkeen kiinteämpi. Mikäli hydroksyyli-ryhmien määrä lisätään, geelistä tulee pehmeämpi. Hydroksyyli-ryhmät ovat hydrofiilisempiä kuin metyyli-ryhmät, jonka takia ne pidättävät vettä paremmin, eikä geeli kuivu yhtä helposti lämmitettäessä (Coffey ym. 1995). MC:n geelinmuodostukseen vaikuttavat myös erilaiset suolat, kuten fosfaatti-, sulfaatti ja karbonaattisuolat. MC kykenee muodostamaan geelin huoneenlämpötilassa, kun sen pitoisuus on vesiliuoksessa 2 %:a ja mukana on 3 %:a trinitriumfosfaattia (Coffey ym. 1995).

### 2.1.3 Polysakkaridipohjaisten emulsiokalvojen ominaisuudet

Polysakkaridikalkot ovat yleensä kirkkaampia kuin polysakkaridipohjaiset emulsiokalvot. Emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyys on polysakkaridikalkoja pienempi, mutta mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus ja murtovenymä, ovat yleisesti hieman pienemmät. Taulukkoon 2 on kerätty vesihöyrynläpäisevyyksien ja mekaanisten ominaisuuksien tuloksia emulsiokalvotutkimuksista. Tuloksia tarkasteltaessa täytyy ottaa huomioon se, ettei mittauksia ole aina tehty samanlaisissa olosuhteissa.

Emulsiokalvot läpäisevät vesihöyryä paljon enemmän kuin esimerkiksi matala tiheysinen polyetyleni (engl. low density polyethylene, LDPE). LDPE:n vesihöyrynläpäisevyys oli  $0,019 \cdot 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Péroval ym. 2002), mikä on yli kymmenen kertaa pienempi kuin emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyydet. Taulukon 2 emulsiokalvojen pienimmät vesihöyrynläpäisevyydet olivat agar-, kassavatärkkelys- ja metyyli-selluloosapohjaisilla emulsiokalvoilla. Muiden emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyydet olivat yli sata kertaa suurempia verrattuna LDPE:n vesihöyrynläpäisevyyteen.

Emulsiokalvoista yleisesti määritetyt mekaaniset ominaisuudet olivat murtovenymä (%) ja vetolujuus (MPa) (taulukko 2). Synteettinen LDPE-kalvo oli mekaanisilta ominaisuuksiltaan selvästi emulsiokalvoja vahvempi ja venyvämpi. LDPE-muovikalvon murtovenymä oli emulsiokalvoja noin 5–45 kertaa suurempi ja vetolujuus 4–6 kertaa suurempi. Osassa emulsiokalvotutkimuksia mekaanisia ominaisuuksia kuvattiin Youngin moduulilla.

Emulsiokalvot olivat polysakkaridikalvoihin verrattuna sameita (Péroval ym. 2002, Chen ym. 2009, Phan The ym. 2009). Quedaza Gallo ym. (2000) vertailivat spektrofotometrillä MC-pohjaisia emulsiokalvoja MC-kalvoihin. Emulsiokalvot olivat 2–5 kertaa sameampia kuin MC-kalvot. Mitä suuremmaksi emulsiokalvon kiinteän rasvan osuus nousi, sitä sameampi emulsiokalvosta tuli. Lisäksi triasyyliglyseroleista valmistetut emulsiokalvot olivat epätasaisempia kuin emulsiokalvot, joissa oli käytetty alkaaneja (Quedaza Gallo ym. 2000). Chenin ym. (2009) valmistamat emulsiokalvot olivat 2–2,5 kertaa sameampia verrattuna kalvoihin, joissa ei ollut rasvaa.

**Taulukko 2.** Emulsiokalvojen ja LDPE:n vesihöyrynläpäisevyydet, mekaaniset ominaisuudet ja muut artikkeleissa mainitut tulokset.

Kalvon muo- dostusraaka- aine	Mittausolosuhteet (lämpötila ja suhteel- linen kosteus) ja vesihöyrynlä- päisevyys ( $10^{-10}$ g Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	Mekaaniset ominai- suuksien mittausolosuh- teet ja mittaustulokset	Muut tulokset	Lähde
Metyyliisellu- loosa	30 °C ja 22 %:n RH. WVP 0,31	25 °C ja 4–5 %:n RH. Murtovenymä 17,75– 21,78 % Voima katkeamishet- kellä 38,27 N	Emulsiokalvot olivat huonompi pidättämään vesihöyryä kuin laminaattikalvot, mutta mekaaniset ominaisuudet olivat emulsiokalvoissa pa- remmat. Emulsiokalvot olivat myös 2–5 kertaa sameampia kuin laminaattikalvot.	Quezada Gallo ym. 2000
LDPE	25 °C ja 22 %:n RH. WVP 0,019	25 °C 54 %:n RH Murtovenymä 100– 965 % Vetolujuus 114 MPa		Péroval ym. 2002
Arabinoksyylaani	25 °C ja 22 %:n RH. WVP 1,18–1,52	25 °C ja 54 %:n RH Murtovenymä 1,7– 10,8 % Vetolujuus 6,4– 8,8 MPa	Emulsiokalvot olivat sameam- pia kuin arabinoksyylaanikal- vot. Emulsiokalvojen vetolu- juus oli noin 3,5 kertaa huo- nompi kuin arabinoksy- laanikalvojen vetolujuus.	Péroval ym. 2002
Arabinoksyylaani	25 °C ja 22 %:n RH. WVP 0,77–1,97	25 °C ja 57 %:n RH. Murtovenymä 3,5– 6,0 % Vetolujuus 5–10 MPa	Pienin vesihöyrynläpäisevyyss- tulos saatiin 80 °C:n lämpöti- lassa kuivatusta emulsiokal- voista, vaikka 30 °C:n lämpö- tilassa kuivatut emulsiokalvot olivat keskimäärin parempia pidättämään vesihöyryä.	Phan The ym. 2002
Iota-karrageeni	20 °C ja 80 %:n RH. WVP 1,5–2,0	Ei tutkittu	Iota-karrageeni muodosti nopeasti geeliverkoston, joka esti rasvapisaroita liikkumasta emulsiokalvossa.	Karbo- wiak ym. 2007

Tapiokatärkkelys/dHG (taulukko 1)	25 °C ja 75 %:n RH. WVP 1,03	25 °C ja 45 %:n RH Murtovenymä 1,9 % Vetolujuus 22,1 MPa	Emulsiokalvot olivat pinnalta epätasaisia ja niiden läpinäkyvyys oli polysakkaridikalvoon verrattuna huonompi.	Chen ym. 2009
Agar (AG)	25 °C ja 22 %:n RH. WVP 0,14–2,40	25 °C ja 57 %:n RH Murtovenymä 12,3–27,5 % Vetolujuus 12,45–29,3 MPa	AG-emulsiokalvot olivat läpinäkyvyyttä ja helposti käsiteltäviä.	Phan The ym. 2009
Kassavatärkkelys (CAS)	25 °C ja 22 %:n RH. WVP 0,29–0,28	25 °C ja 57 %:n RH Murtovenymä 6,2–0,9 % Vetolujuus 5,0–8,9 MPa	CAS-emulsiokalvojen mekaaniset ominaisuudet olivat heikot.	Phan The ym. 2009

### 2.1.4 Pehmittimet emulsiokalvoissa

Bourtoomin ym. (2006) mukaan pehmittimenä toimiva molekyyli voidaan määritellä pieneksi ja molekyylipainoltaan kevyeksi molekyyliksi, jonka kemiallinen rakenne on samantapainen kuin kalvomuodostajan rakenne. Pehmitin asettuu vuorovaikutukseen polymeerien kolmiulotteisen rakenteiden kanssa. Gioian ja Guilbertin (1999) mukaan pehmittimien vaikutuksista erilaisiin kalvoihin on olemassa useita teorioita. Niin sanotussa voiteluteoriassa polymeerien välinen jäykkyys johtuu kitkasta. Pehmitin asettuu polymeeriketjujen väliin ja vähentää kitkaa niiden välissä. Geeliteorian mukaan polymeerien välinen jäykkyys johtuu kolmiulotteisesta rakenteesta, joka on jäykkä liikkumaan tai taipumaan mihinkään suuntaan. Pehmitin vähentää polymeerien välisiä sidosvoimia, kuten vetysidoksia. Vapaan tilan teorian mukaan pehmitin lisää vapaata tilaa matriisissa, mitä käytetään myös selittämään pehmittimen vaikutusta alenevaan lasisiirtymälämpötilaan ( $T_g$ ). Vapaan tilan teoriaa tukee Suyatmanin ym. (2005) tekemä tutkimus, jonka mukaan lasisiirtymälämpötila aleni, kun pehmittimen pitoisuutta polymeerikalvossa lisättiin. Sothornvitin ja Krochtan (2000) mukaan pehmitin lisää molekyylien liikkuvuutta vähentämällä hydroksyyli-ryhmien välisiä sidosvoimia polymeeriketjussa. Pehmitin saa aikaan polymeerikalvossa sellaisia muutoksia, että polymeerikalvosta tulee taipuisampi ja sen käsiteltävyys paranee.

Srinivasan ym. (2007) mukaan polymeerikalvoista tulee hauraita ja vaikeasti käsiteltäviä, mikäli kalvonmuodostusliuoksiin ei lisätä pehmitintä. Tämä johtuu luonnollisten polymeerikalvojen monimutkaisista ja jäykistä rakenteista. Ilman pehmitintä myös emulsiokalvoista tulee polymeerikalvojen tapaan hauraita ja vaikeasti käsiteltäviä, vaikka rasva toimii osaltaan pehmittimenä (Kester ja Fennema 1986). Hauraiden emulsiokalvojen vesihöyrynsuoja on huonompi kuin niiden emulsiokalvojen, joihin on lisätty pehmitintä. Tämä johtuu



siitä, että vesimolekyylit pääsevät läpi emulsiokalvon pinnassa olevista halkeamista (García ym. 2000). Pehmittimien vaikutuksia emulsiokalvoihin on tutkittu paljon vähemmän kuin niiden vaikutuksia proteiini- ja polysakkaridikalvoihin. Tämän takia pehmittimiä tarkastellaan myös polysakkaridikalvojen ja proteiinipohjaisten emulsiokalvojen pohjalta.

Pehmittimet vaikuttavat kalvojen mekaanisiin ominaisuuksiin lisäten murtovenymää, mutta samalla vähentäen vetolujuutta (Suyatman ym. 2005). Jongjareonrakin ym. (2006) mukaan pehmittimet vaikuttavat suurissa pitoisuuksissa myös epäedullisesti aineensiirtosuojaan huonontamalla kaasun- ja vesihöyrynsuojaa proteiinikalvoissa. Etenkin vesihöyrynsuoja saattaa huonontua, jos käytetään hyvin hydrofiilistä pehmittintä suurilla pitoisuuksilla (Greener Donhowe ja Fennema 1994). Tämän takia emulsiokalvoon tulee valita oikeanlainen pehmitin oikealla pitoisuudella, jotta mekaaniset ominaisuudet pysyvät mahdollisimman hyvinä eikä vesihöyryn- ja kaasusuoja huonone. Suyatman ym. (2005) tutkivat erilaisen pehmittimien vaikutuksia kitosaanikalvoissa ja huomasivat, että kitosaanikalvojen ominaisuudet muuttuivat varastoinnin aikana, minkä syyksi he epäilivät pehmittimen haihtumista kalvomatriisista. Pehmittimen haihtuminen varastoinnin aikana on syytä ottaa huomioon, kun oikeanlaista pehmittintä valitaan oikeanlaiseen käyttötarkoitukseen.

Yleisimpiä pehmittimiä ovat polyolit, kuten glyseroli, sorbitoli, mannitoli, propyleeniglykoli ja polyetyleeniglykoli (Kester ja Fennema 1986). Yleisesti käytetyt pitoisuudet ovat 10–60 g/100 g kalvomateriaalia riippuen kalvomateriaalin jäykkyydestä ja siihen lisättävistä muista aineista (Gontard ym. 1993). Myös joitain lipidejä, kuten kasviöljyä, lesitiiniä, rasvahappoja ja vahoja, voidaan käyttää kalvoissa pehmittiminä (Kester ja Fennema 1986).

Taulukkoon 3 on kerätty eri emulsiokalvotutkimuksista käytettyjä pehmittimiä ja kuinka ne vaikuttavat emulsiokalvoihin. Maftoonazad ym. (2007) tutkivat sorbitolin ja polyetyleeniglykolin sopivuutta pektiinipohjaiseen emulsiokalvoon. Sorbitoli muodosti emulsiokalvolle paremman rakenteen ja pienemmän vesihöyrynläpäisevyyden. Näiden ominaisuuksien perusteella polyetyleeniglykolista luovuttiin. Tutkimuksessa selvitettiin myös, kuinka sorbitoli- ja pektiinipitoisuuden muutos vaikuttaa emulsiokalvon mekaanisiin ominaisuuksiin. Emulsiokalvojen vetolujuus väheni, kun sorbitolipitoisuutta lisättiin ja pektiinipitoisuutta vähennettiin. Emulsiokalvoille saatiin suurin vetolujuus suurimmalla pektiini- (4,7 g/100 ml) ja pienimmällä sorbitolipitoisuudella (1,3 g/100 ml). Suurimmalla sorbitolipitoisuudella saatiin emulsiokalvolle suurin murtovenymä.

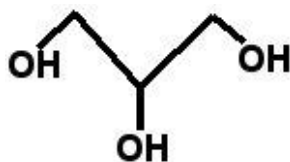
**Taulukko 3.** Erilaisten pehmittimien sopivuus erilaisiin kalvoihin ja niiden pitoisuudet.

Kalvomateriaali	Pehmittimet	Pehmittimen pitoisuus	Pehmittimen vaikutus emulsiokalvoon	Lähde
Metyyliiselluloosa	Polyetyleeniglykoli (PEG400)	21,1 % metyyliiselluloosan kuivapainosta.	Saatiin valmistettua helposti käsiteltäviä emulsiokalvoja.	Debeaufort ja Voilley 1995
Kaupallinen maisitärkkelys, jossa 250 g/kg amyloosia ja toista maisitärkkelystä, jossa 650 g/kg amyloosia.	Glyseroli ja sorbitoli	100 % tärkkelyksen kuivapainosta.	Molemmat pehmittimet olivat sopivia maisitärkkelyskalvoon. Sorbitoli oli kuitenkin parempi näistä kahdesta pidättämään vesihöyryä ja hiilidioksidia.	García ym. 2000
Metyyliiselluloosa	Polyetyleeniglykoli (PEG400)	29,2 % metyyliiselluloosan kuivapainosta.	Tutkimuksen PEG400:lla oli samat pehmittimen ominaisuudet kuin glyserolilla, mutta se haihtuu vähemmän emulsiokalvon kuivausvaiheessa.	Quezada Gallo ym. 2000
Iota-karrageeni	Glyseroli	30 % karrageenin kuivapainosta.	Saatiin valmistettua helposti käsiteltäviä emulsiokalvoja.	Karbowiak ym. 2007
Pektiini	Sorbitoli, polyetyleeniglykoli ja glyseroli	10 %, 30 % ja 60 % pektiinin kuivapainosta.	Polyetyleeniglykoli ei sopinut pektiinipohjaisiin emulsiokalvoihin. Sorbitolilla oli näistä pehmittimistä parhaat ominaisuudet emulsiokalvon muodostajana. Sorbitolin pitoisuus Emulsiokalvoista tuli hauraita, kun sorbitolin pitoisuus oli 10 %.	Maftoonazad ym. 2007
Tapiokatärkkelys/dHG (taulukko 1)	Glyseroli	15 % tärkkelyksen/dHG:n kuivapainosta.	Glyseroli vähensi tapiokatärkkelys/dHG-emulsiokalvon vetolujuutta. Murtovenymä puolestaan suureni glyserolin vaikutuksesta.	Chen ym. 2009
Agar ja kassava-itärkkelys	Glyseroli	15 % kalvomateriaalien kuivapainosta.	Saatiin valmistettua tasaisia emulsiokalvoja.	Phan The ym. 2009

### Glyseroli

Glyseroli on kolmenarvoinen alkoholi, jonka moolimassa on 92 g/mol. Glyseroli on hyvin hydrofiilinen johtuen sen kolmesta hydroksyyli ryhmästä (kuva 11). Gontardin ym. (1993) mukaan glyseroli on sopiva pehmitin proteiinipohjaisiin kalvoihin, koska se kykenee pienen kokonsa avulla asettumaan proteiini ketjujen väliin. Glyserolin lisäys proteiinikalvoon vähensi proteiini ketjujen välisiä vuorovaikutuksia. Glyseroli paransi proteiinikalvon joustavuutta, mutta vähensi puhkaisuvoimaa. Kalvon puhkaisuvoima mitattiin sylinterimäisellä anturilla, joka liikkui kohtisuoraan kalvon läpi 1 mm/s. Proteiinikalvon vesihöyrynsuoja huononi selvästi, kun glyserolipitoisuutta proteiinikalvossa lisättiin. Glyserolin epäiltiin aiheuttavan proteiinikalvossa sellaisia rakenteellisia muutoksia, joiden johdosta kalvon tiheys pieneni (Gontardin ym. 1993). Quedaza Gallo ym. (2000) eivät valinneet glyserolia

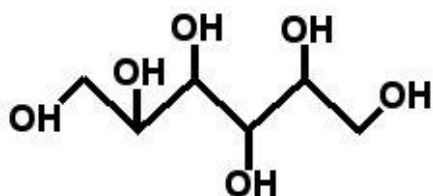
pehmittimeksi MC-pohjaisiin emulsiokalvoihin, koska sitä haihtui liikaa emulsiokalvomatriisista mahdollisesti pienen molekyylikokonsa takia. Karbowiak ym. (2007) käyttivät glyserolia iota-karrageenipohjaisissa ja Phan The ym. (2009) agar- ja kassavatärkkelyspohjaisissa emulsiokalvoissa. Molemmissa emulsiokalvoissa glyseroli toimi hyvin pehmittimenä.



**Kuva 11.** Glyserolin rakennekaava (Sothornvit ja Krochta 2000).

### Sorbitoli

Sorbitoli on rakenteeltaan glyserolia hieman monimutkaisempi sokerialkoholi (kuva 12). Sen molekyylipaino on 182 g/mol eli noin puolet glyserolia painavampi. Sorbitoli valmistetaan hydraamalla glukoosia, jolloin aldehydiryhmästä saadaan hydroksyyli ryhmä. Galdeano ym. (2009) tekivät kauratärkkelyksestä kalvoja, joissa pehmittiminä käytettiin glyserolia, sorbitolia ja ureaa. Esikokeissa jokaiselle pehmittimelle määritettiin vähimmäispitoisuus, joka tarvittiin helposti käsiteltävien kalvojen saamiseksi. Sorbitolia sisältäneillä kauratärkkelyskalvoilla oli pienin vesihöyrynläpäisevyys, koska sorbitolia tarvittiin vain noin puolet verrattuna kahden muun pehmittimen pitoisuuteen. Sorbitoli kykeni siis antamaan tarvittavat pehmittimen ominaisuudet puolta pienemmällä pitoisuudella kuin glyseroli ja urea (Galdeano ym. 2009). Maftoonazad ym. (2007) tekivät esikokeita sorbitolilla, polyetyleeniglykolilla ja glyserolilla. Sorbitolia sisältäneille emulsiokalvoille saatiin pienempi vesihöyrynläpäisevyys ja paremmat rakenteelliset ominaisuudet kuin glyserolia sisältäneille emulsiokalvoille. Sorbitolipitoisuuden noustessa emulsiokalvojen vetolujuus pieneni ja murtovenymä suureni. Vesihöyrynläpäisevyys suureni, kun sorbitolipitoisuutta nostettiin. Sorbitolin määrä täytyi olla vähintään 30 % pektiinin kuivapainosta tai emulsiokalvoista tuli vaikeasti käsiteltäviä (Maftoonazad 2007).



**Kuva 12.** Sorbitolin rakennekaava (Sothornvit ja Krochta 2000).

### Polyetyleeniglykoli (PEG)

PEG400-pehmittimen molekyylipaino on 400 g/mol ja sen moolimassa on yli nelinkertainen verrattuna glyseroliin (kuva 13). Quedaza Gallo ym. (2000) valmistivat metyyliiselluloosapohjaisia emulsiokalvoja, joihin he valitsivat sopivan pehmittimen esikokeiden perusteella. PEG400 osoittautui paremmaksi kuin glyseroli, koska PEG400 haihtui emulsiokalvoista glyserolia vähemmän. Parkin ja Ruckensteinin (2001) mukaan PEG sopii erityisesti metyyliiselluloosan kanssa, koska se auttaa pitämään polymeerikalvossa tietyn kosteuspiitoisuuden ja parantaa kalvon joustavuutta ilman, että vetolujuus kärsii merkittävästi. Näiden lisäksi PEG liukenee moniin polaarisiin liuottimiin, ja se voidaan sekoittaa hydrofiilisiin polymeereihin. Kalvot, joissa käytetään PEG:a pehmittimenä, imevät jonkin verran vettä johtuen hydroksyyli- ja eetteriryhmistä, jotka ovat hydrofiilisiä. PEG400:n huomattiin olevan tehokas pehmitin, koska se alensi selvästi MC-kalvon lasisiirtymälämpötilaa (Park ja Ruckenstein 2001).



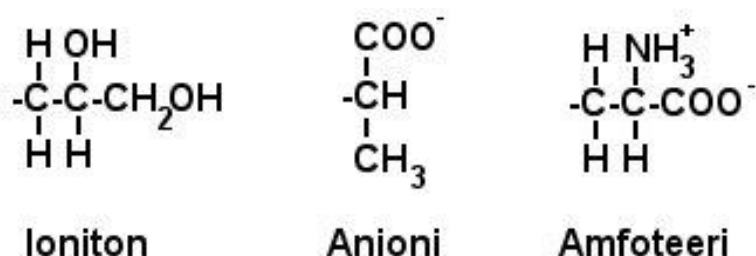
**Kuva 13.** Polyetyleeniglykolin (PEG400) rakennekaava (Sothornvit ja Krochta 2000).

## 2.2 Emulgointiaineet

Emulgointiaineella tarkoitetaan pinta-aktiivista molekyylä, joka vähentää hydrofobisen ja hydrofiilisen faasien välistä rajapintajännitystä (Krog ja Sparsø 2004). Emulgointiaine on molekyylä, jolla on hydrofiilisiä ja lipofiilisiä ominaisuuksia (O'Brien 1998). Emulgointiaineen lipofiilinen osa pyrkii hakeutumaan kosketuksiin lipofiilisten molekyyliden, kuten öljyn, kanssa ja hydrofiilinen osa taas kosketuksiin hydrofiilisten molekyyliden, kuten veden, kanssa. Sanoilla "pyrkii hakeutumaan" tarkoitetaan oikeastaan sitä, että systeemin

termodynaaminen pintaenergia on pienimmillään, kun emulgointiaineen lipofiilinen osa on esimerkiksi öljyssä ja hydrofiilinen osa vedessä (Stauffer 1999a). Kun emulgointiaine sekoitetaan kahden faasin liuokseen, osa emulgointiaineesta asettuu öljyn ja veden rajapintaan, jolloin faasien rajapintajännitysenergiat vähenevät verrattuna lähtötilanteeseen (Stauffer 1999a). Kun systeemiin lisätään mekaanista energiaa esimerkiksi sekoittamalla, disperssipisarat hajoavat pienemmiksi, jolloin rajapinnan määrä ja sen tarvitsema rajapintaenergian määrä suurenee. Emulgointiaine pienentää tämän rajapinnan pintaenergiaa, ja mitä pienempi rajapintaenergia pinta-alayksikköä kohden on, sitä enemmän voidaan luoda uutta rajapintaa (Stauffer 1999a).

Emulgointiaineen lipofiilisenä eli rasvahakuisena osana on yleensä pitkä hiiliketju ja hydrofiilisenä eli vesihakuisena osana varaukseton tai negatiivisesti varautunut osa. Emulgointiaineen hydrofiilinen osa voi olla myös positiivisesti ja negatiivisesti varautunut (Stauffer 1999d). Glyserolimonostearaatin hydrofiilisenä osana toimii varaukseton hydroksyyli ryhmä (kuva 14). Laktaatilla on esimerkiksi anioninen hydrofiilinen osa, joka on negatiivisesti varautunut (kuva 14). Lesitiinillä ovat molemmat negatiivisesti ja positiivisesti varautuneet osat, eli se on amfoteerinen molekyyli (kuva 14). Positiivisesti varautuneet kationit ovat yleensä toksisia, eikä niitä käytetä etenkin elintarvikkeissa (Stauffer 1999c).



**Kuva 14.** Emulgointiaineiden erilaisia hydrofiilisiä osia (Stauffer 1999d).

Emulgointiaineet tekevät emulsiosta vakaan eri tavoilla (Stauffer 1999d). Anioninen emulgointiaine on negatiivisesti varautunut, ja se kiinnittyy öljypisaraan luoden sille negatiivisesti varautuneen rajapinnan. Tällainen emulsio on kuitenkin herkkä ionivahvuuden muutokselle, joten esimerkiksi suolan lisääminen emulsioon vähentää öljypisaroiden hylkimisvoimaa. Mikäli suolaa lisätään tarpeeksi, emulsio hajoaa (Stauffer 1999d). Emulgointiaineet, joilla on voimakas hydrofiilinen osa, luovat öljypisaran ympärille suojaavan vesikerroksen. Tämä kerros estää öljypisaraa kiinnittymästä yhteen muiden öljypisaroiden kanssa. Tällainen emulsio ei ole anionisen emulgointiaineen tapaan herkkä ionivahvuuden muutokselle (Stauffer 1999d).

Emulgointiaineiden muita tehtäviä on toimia muun muassa kosteuttajana (engl. wetting agent), taikinanvahventajana (engl. dough strengthener) tai kalvonmuodostajana (engl. film former). Kosteuttajalla tarkoitetaan molekyyliä, jonka hydrofiiliset ja lipofiiliset osat ovat yhtä vahvoja. Näitä käytetään esimerkiksi leivonnassa lisäämään kosteutta kiinteiden elintarvikkeiden pintaan (Stauffer 1999d). Paljon käytetty kosteuttaja on lesitiini. Taikinanvahventajaa lisätään taikinaan pienenä pitoisuutena parantamaan taikinan ominaisuuksia, muun muassa vahventamaan sitkoa (Stauffer 1999d). Taikinanvahventajina toimivat muun muassa monoglyserolin diasetyyliiviinihappoesteri (DATEM) ja etoksilaattimonoglyseridi (EMG). Kalvonmuodostajat ovat yleensä monoasyyliglyserolin johdannaisia, jotka kiteytyvät muodostaen kalvon. Näitä ovat muun muassa asetyylimonoglyseridi ja laktyylimonoglyseridi (Stauffer 1999d).

### 2.2.1 Emulgointiaineiden merkitys emulsiossa

Disperssipisaroiden kokoa voidaan pienentää suurentamalla hierto- eli sekoitusenergiaa emulsiossa. Mitä pienempiä pisaroita halutaan, sitä enemmän tulee lisätä mekaanisen energian osuutta emulsiossa. Emulgointiaineen ensisijainen tarkoitus emulsiossa on vähentää jatkuvan faasin ja disperssifaasin välistä rajapintajännitysenergiaa (Stephen ja Churms 1995). Kun emulgointiaine vähentää dispersion rajapintajännitystä, samalla myös emulsion tarvitsema mekaaninen energia pienenee (Stauffer 1999a). Emulgointiaine toimii samalla myös emulsion vakauttajana, eli disperssifaasi saadaan pidettyä dispergoituneena jatkuvassa faasissa. Emulsion vakaus ei ole kuitenkaan riippuvainen ainoastaan siitä, kuinka paljon emulgointiaine vähentää emulsiossa rajapintajännitystä. Glyserolimonostearaatti esimerkiksi alentaa rajapintajännitysenergiaa  $3 \text{ erg/cm}^2$ , kun taas propyleeniglykolimonostearaatti nostaa rajapintajännitysenergiaa  $9 \text{ erg/cm}^2$  ja on silti erinomainen emulsion pitkäaikainen vakauttaja (Stauffer 1999d). Emulgointiaineet vaikuttavat liuenneiden aineiden kolligatiivisiin ominaisuuksiin, kuten jäätymispisteen alenemaan, kiehumispisteeseen nousuun ja kykyyn johtaa sähköä (Stauffer 1999c). Lisäksi emulgointiaine vaikuttaa rasvojen kiteytymiseen (Stephen ja Churms 1995).

Emulgointiaineiden jaotteluun voidaan käyttää Griffinin (1949) esittämää hydrofiilisten ja lipofiilisten ryhmien suhdetta (engl. hydrophilic-lipophilic balance, HLB). Glyserolimonostearaatin (GMS) laskettu HLB-arvo on 3,7 ja kokeellisesti määritetty 3,8 (Friberg 1997).

Taulukossa 4 on jaoteltu HLB-arvon perusteella emulgointiaineiden käyttötarkoituksia. Tämän mukaan öljy vedessä -emulsiossa käytettäisiin HLB-arvoltaan 8–18 ja vesi öljyssä -emulsiossa HLB-arvoltaan 3–6 emulgointiainetta (Stauffer 1999d). Jatkuva faasi määrittyy sen mukaan, kumpaan faasiin emulgointiaine liukenee paremmin (Stauffer 1999a). Mikäli emulgointiaine liukenee esimerkiksi hydrofiiliseen faasiin paremmin, on kyseessä öljy vedessä -emulsio. Debeaufortin ja Voilleyn (1995) mukaan kuitenkin suurempi merkitys on emulgointiaineen kemiallisella luonteella kuin sen HLB-arvolla.

**Taulukko 4.** HLB:n mukaan emulgointiaineiden soveltuvuus eri käyttötarkoituksiin (Griffin 1949).

HLB-arvo	Käyttötarkoitus
3–6	vesi öljyssä -emulsion emulgointiaine
7–9	Kosteuttaja
8–18	öljy vedessä -emulsion emulgointiaine
13–15	Pesuaine
15–18	Liuotin

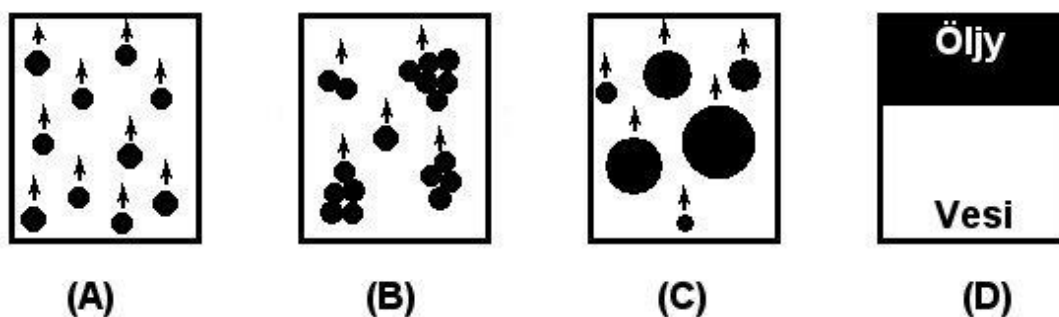
Emulsiossa disperssin ja jatkuvan faasin välisiin voimiin vaikuttavat rajapinnan ominaisuudet. Emulsiossa puoleensa vetäviä voimia rajapinnalla ovat muun muassa van der Waalsin voimat ja hylkiviä sähköstaattinen poistovoima (engl. electrostatic repulsion) (Bergensstahl ja Claesson 1997). Nämä voimat ovat vakaassa emulsiossa tasapainossa (Stauffer 1999a).

Bergensstahl ja Claesson (1997) mukaan emulsion hajoamiseen johtavia perusilmiöitä ovat dispersiopisaroiden kasautuminen (engl. flokkulation), yhteensulautuminen (engl. coalescence), Ostwaldin kypsyminen (engl. Ostwald ripening), kermoutuminen (engl. creaming) tai sedimentoituminen (engl. sedimentation). Nämä ilmiöt voivat johtaa faasien erottumiseen. Sekoittamalla erottuneet faasit saadaan takaisin emulsioksi. Ostwaldin kypsymistä tapahtuu yleensä emulsiossa, jossa disperssipisarat ovat hyvin erikokoisia (Bergensstahl ja Claesson 1997).

1. Kasautumisessa disperssipisarat törmäävät ja jäävät kiinni toisiinsa. Törmäyksessä vapautunut kineettinen energia tuo pisaran toisen pisaran hylkivän voima-alueen yli puoleensa vetävän voiman alueelle. Kun pisara on päässyt toisen pisaran puoleensa vetävän voiman alueelle, tapahtuu kasautumista.

2. Yhteensulautumisessa kaksi disperssipisaraa törmäävät toisiinsa, jonka johdosta muodostuu yksi suurempi pisara. Yhteensulautumisessa voidaan tarkastella, kuinka monta yhteentörmäystä tapahtuu ja kuinka suuri prosenttiosuus näistä törmäyksistä johtaa yhteensulautumiseen. Törmäyksien määrää voidaan vähentää nostamalla jatkuvan faasin viskositeettia.
3. Ostwaldin kypsyminen tarkoittaa pisaran yhdistymistä diffuusion mukana suurempaan pisaraan. Tätä tapahtuu, kun emulsiossa on tarpeeksi pieniä ja suuria pisaroita. Pienet pisarat liukenevat suurempiin pisaroihin. Syynä tähän prosessiin on kemiallisen potentiaalin pieneneminen nesteessä, kun pisaran halkaisija suurenee.
4. Kermoutuminen, joka johtuu jatkuvan faasin ja disperssifaasin välisestä tiheyserosta, saa aikaan disperssipisaroiden pystysuoran liikkeen emulsiossa. Mikäli disperssifaasi on jatkuvaa faasia kevyempi, se kerääntyy jatkuvan faasin pinnalle.

Emulsion epävakautta voidaan vähentää lisäämällä emulsioon emulgointiainetta (Friberg 1997). Vaikka emulgointiainetta lisää emulsion pysyvyyttä, ei emulsio ole edelleenkaan vakaa systeemi. Disperssifaasin pitoisuus ja pisaroiden koko emulsiossa vaikuttavat siihen, tapahtuuko emulsiossa todennäköisemmin kasautumista vai yhteensulautumista (Bergensstahl ja Claesson 1997). Epävakaassa emulsiossa disperssipisaroiden pystysuora (kuva 15a) liike johtaa siihen, että disperssifaasi kerääntyy pinnalle. Disperssipisaroiden kasautuminen (kuva 15b) ja yhteensulautuminen (kuva 15c) kiihdyttävät kermoutumista (Friberg 1997). Lopuksi disperssifaasi erottuu jatkuvasta faasista joko pintaan (kuva 15d) tai pohjaan riippuen faasien keskinäisestä tiheyserosta (Friberg 1997). Disperssin erottuminen jatkuvasta faasista riippuu muun muassa faasien pitoisuus- ja tiheyseroista, emulsion viskositeetista ja lämpötilasta ja emulgointiaineesta (Bergensstahl ja Claesson 1997).



**Kuva 15.** Epävakaassa emulsiossa disperssipisarat kermoutuvat pinnalle, kun ne ovat jatkuvaa faasia kevyempiä (a). Kasautuminen (b) kiihdyttää kermoutumista. Kahden disperssipisaran törmätessä yhteen voi tapahtua yhteensulautumista (c). Edellä mainitut ilmiöt voivat olla esiasteena faasien erottumiselle (d) (Friberg 1997).



### 2.2.2 Emulgointiaineet emulsiokalvossa

Yleisesti emulsioissa käytettyjä emulgointiaineita ovat monoglyseridit, monoglyseridin ja sorbitaanin johdannaiset ja anioniset emulgointiaineet sekä lesitiini (Stauffer 1999d). Sorbitaanimonostearaattia saadaan esimerkiksi lämmittämällä sorbitolia ja steariinihappoa yhdessä. Emulsiokalvoissa käytetyt emulgointiaineet ovat pääasiassa glyserolimonostearaatti ja sakkaroosiesterit (taulukko 1).

#### Glyserolimonostearaatti

Glyserolimonostearaattia (GMS) on käytetty emulgointiaineena jo 1930-luvulla aluksi margariineissa teollisessa mittakaavassa (Krog 1997). HMS valmistetaan esteröimällä glyserolia triglyseridien kanssa 200 °C:n lämpötilassa emäksen toimiessa katalyyttinä (Krog 1997). Muita monoglyserolin johdannaisia, jotka toimivat emulgointiaineina, ovat muun muassa asetyylimonoglyseridi, laktaattimonoglyseridi ja propyleeniglykolimonoesteri (Stauffer 1999c).

Debeaufort ja Voilley (1995) tutkivat MC-pohjaisten emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyttä. Esikokeiden perusteella määritettiin sopivin emulgointiaine HMS-asetaatin, HMS-sitraatin, sorbitolimonostearaatin, HMS:n (90 %) ja puhtaan (99 %) HMS:n joukosta. MC-pohjaisessa emulsiokalvossa toimi parhaiten puhdas (99 %) HMS. Emulsiossa parafiinivahapisaroiden läpimitta pysyi pienenä ja pisaroiden jakautuminen oli tasaista emulsiokalvossa. Emulgointiaineen kykyä pitää rasvapisarat kooltaan pieninä ja tasaisesti jakautuneena emulsiokalvossa pidettiin tärkeämpinä ominaisuuksina kuin sen HLB-arvoa (Debeaufort ja Voilley 1995).

#### Sakkaroosiesterit

Sakkaroosissa on kahdeksan vapaata hydroksyyli ryhmää, joihin rasvahappo voi esteröityä (Stauffer 1999c). Sakkaroosimonostearaatti on hyvin hydrofiilinen, mitä voidaan käyttää öljy vedessä -emulsion emulgointiaineena (Krog 1997). Mitä enemmän sakkaroosiin on esteröityneenä hiiliketjuja, sitä lipofiilisempi emulgointiaineesta tulee (Stauffer 1999c). Mikäli sakkaroosiin esteröidään kuusi tai tätä useampia rasvahappoja, se ei kykene toimimaan emulgointiaineena. Sakkaroosin esteröitymisastetta säädellään reaktio-olosuhteilla.

Sakkaroosiestereitä valmistetaan lisäämällä rasvahappometyyliestereitä ja sakkaroosia vesiliuokseen. Vesi poistetaan vakumoinnilla. Emästä lisätään katalyytiksi ja lämpötila nostetaan hiljalleen 150 °C:seen ja tislauksella poistetaan syntynyt metanoli. Lopuksi reaktiotuotteet jäähdytetään ja puhdistetaan (Stauffer 1999c). Osassa emulsiokalvotutkimuksissa, joissa on käytetty sakkaroosiestereitä, ilmoitetaan sakkaroosiesterit niiden kaupallisilla nimillä (Sisterna-Unipex ®). SP40-sakkaroosiesterissä monoestereiden pitoisuus on 40 %, mikä vastaa HLB-arvoltaan kahdeksaa (Phan The ym. 2009).

Phan The ym. (2002) tutkivat arabinoksyalaanista ja pelkistetystä palmuöljystä valmistettujen emulsiokalvojen ominaisuuksia. Emulsiokalvoissa käytettiin emulgointiaineina SP10 (HLB=2) ja SP70 (HLB=15) sakkaroosiestereitä (taulukko 1). Emulsiokalvoissa ei ollut merkittäviä eroja murtovenymässä ja vetolujuudessa, kun niissä käytettiin SP70- tai SP10-sakkaroosiesteriä. SP10-sakkaroosiesteri vakautti emulsion kuivauksen aikana paremmin kuin SP70-sakkaroosiesteri, jonka takia SP10-sakkaroosiesterin vesihöyrynläpäisevyys oli pienempi (Phan The ym. 2002). Myöhemmässä tutkimuksessa Phan The ym. (2009) käyttivät SP40 (HLB=8) -sakkaroosiesteriä agar- ja kassavatärkkelyspohjaisissa emulsiokalvoissa (taulukko 1). Kassavatärkkelyspohjaisessa emulsiokalvossa käytetty kasviöljy siirtyi kuivumisen aikana haihtumispintaan, kun taas agarpohjainen emulsiokalvo sai muodostettua verkoston, joka esti vesi- ja rasvapartikkeleita liikkumasta. Erot näiden kahden emulsiokalvon välillä eivät johtuneet niinkään emulgointiaineesta, vaan itse kalvomateriaalista (Phan The ym. 2009).

### 2.3 Rasvat emulsiokalvossa

Rasva on emulsiokalvossa yleensä disperssinä faasina, jonka tehtävänä on vähentää emulsiokalvon vesihöyrynläpäisevyyttä (Kester ja Fennema 1986). Kemiallisesti rasvat ovat glyserolin ja rasvahappojen estereitä (O'Brien 1998). Huoneenlämpötilassa vahat ovat kiinteitä ja öljyt nestemäisiä. Vahojen ja öljyjen ominaisuudet riippuvat niiden hiiliketjujen pituudesta, kaksoissidosten määrästä ja paikasta hiiliketjussa (O'Brien 1998). Yleisesti tyydyttyneet rasvahapot ovat yleisempiä kiinteissä rasvoissa ja tyydyttämättömät rasvahapot yleisempiä öljyissä. Ravinnoksi kelpaavien rasvojen ja öljyjen hiiliketjun pituus vaihtelee 4–24 hiiliatomin välillä. Tyydyttyneiden rasvojen kaksoissidosten määrä vaihtelee yhdestä kolmeen (O'Brien 1998).

Termiä vahat käytetään yleensä sekalaisista pitkäketjuisista poolittomista yhdisteistä, joita löydetään muun muassa kasvien pinnalta ja eläinten iholta (Nelson ja Blomquist 1995). Vahoja löytyy pieniä määriä puhdistamattomista öljyistä (Stauffer 1999b). Vahat suojaavat pintoja kuivumiselta ja toimivat hyönteisten välillä kemiallisina viestiminä. Kesterin ja Fenneman (1986) mukaan vahoja, kuten mehiläis- ja paraffiinivahaa, pidetään emulsiokalvoissa parempina pienentämään vesihöyrynläpäisevyyttä kuin nestemäisiä rasvoja.

Kiinteän rasvan osuudella tarkoitetaan prosenttiosuutta, joka rasvasta on kiinteässä muodossa tietyssä lämpötilassa (Stauffer 1999b). Kiinteän rasvan osuutta voidaan kuvata käyrällä, jossa kiinteän rasvan osuus vähenee, kun lämpötilaa nostetaan. Kiinteän rasvan osuus eri lämpötilassa ei ole kuitenkaan lineaarinen, vaan se on riippuvainen rasvan kemiallisesta koostumuksesta (Stauffer 1999b). Kun kiinteän rasvan osuus on 0, rasva on täysin nestemäisessä muodossa. Pääsääntönä pidetään, että rasva on helposti käsiteltävä, kun sen kiinteän rasvan osuus on 10–25 %:n välillä ja kiderakenne on  $\beta$ -kidemuodossa (Stauffer 1999b).

### 2.3.1 Rasvan merkitys emulsiokalvossa

Quedaza Gallon ym. (2000) tutkivat kiinteän rasvan osuuden vaikutusta emulsiokalvon vesihöyrynläpäisevyyteen. Emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyydessä ei ollut eroa, kun kiinteän rasvan osuus muutettiin 20 %:sta 80 %:iin. Enemmän merkitystä oli rasvan luonteella eli tiheydellä, kiteytymisellä ja hydrofobisuudella. Alkaaneilla saatiin pienempi vesihöyrynläpäisevyys emulsiokalvolle kuin triglyserideillä (Quedaza Gallo ym. 2000). Myös Péroval ym. (2002) tutkivat palmitiinihapon, steariinihapon, trioleenin (taulukko 1) ja hydratun palmuöljyn vaikutusta arabinoksyylaani-pohjaisten emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyteen. Palmuöljyn, trioleenin ja steariinihappo eivät eronneet tilastollisesti toisistaan vesihöyrynläpäisevyyden suhteen. Enemmän merkitystä pidettiin sillä, minkälaiset ominaisuudet olivat jatkuvalla faasilla ja vasta sen jälkeen sillä, minkälaiset ominaisuudet olivat käytetyllä rasvalla (Péroval ym. 2002).

Karbowiakin ym. (2007) mukaan rasvan lisääminen polysakkaridipohjaiseen kalvoon ei automaattisesti paranna sen vesihöyrynsuojaa. Tärkeämpää, vesihöyrynläpäisevyyden kannalta, on saada rasvapisarot tasaisesti emulsiokalvoon, jotta vesihöyrynsuojaa emulsiokalvossa saadaan parannettua. Myös Cheng ym. (2008) tutkivat KGM-CMC-pohjaisten emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyttä. Emulsiokalvoja kuvattiin pyyhkäisy-elektronimikro-

skoopilla ja huomattiin, että osassa emulsiokalvoja oli halkeamia ja osassa rasvapisaroiden jakautuminen oli epätasaista. Rasvapisaroiden epätasaisen jakautumisen ja halkeamien kalvossa arveltiin toimivan vesimolekyyleille reittinä päästä kalvon läpi huonontaen näin vesihöyrynsuojaa. Vesihöyrynsuoja oli parempi niissä emulsiokalvoissa, joissa rasvapisarot olivat tasaisesti jakautuneena ja joiden pinnalta ei löytynyt halkeamia tai muita kulkureittejä vedelle.

### 2.3.2 Emulsiokalvossa käytetyt rasvat

Emulsiokalvoissa käytetyt hydrofobiset aineet jakaantuvat kiinteisiin vahoihin ja nestemäisiin öljyihin. Emulsiokalvoissa yleisimmin käytettyjä rasvoja ovat mehiläisvaha ja palmuöljy (taulukko 1).

#### Mehiläisvaha

Mehiläinen erittää vatsarauhasestaan mehiläisvahaa, jonka koostumuksen se muokkaa sopivaksi pureskelemalla. Tämän jälkeen se liittää vahan kennonsa rakennusaineeksi (Hamilton 1995). Mehiläisen kasvattajat lisäävät parafiinivahaa mehiläisten ravinnoksi, jottei mehiläisten tarvitse käyttää niin paljoa hunajaa mehiläisvahan valmistukseen. Mehiläisvaha sisältää täten usein myös parafiinivahaa. Mehiläisvaha koostuu pääasiassa hiilivedyistä (14 %), monoestereistä (35 %), diestereistä (14 %), triestereistä (3 %), vapaista rasvapoista (12 %) ja tunnistamattomasta materiaalista (6 %) (Nelson ja Blomquist 1995). Mehiläisvaha on kovaa amorfista vahaa, joka liukenee lämpimään bentseeniin, dietyylieetteriin ja kloroformiin (Hamilton 1995). Sen yhteensopivuus eläin-, kasvi- ja mineraalivahojen sekä alkoholien, glyseridien ja rasvahappojen kanssa tekee siitä kaupallisesti erityisen arvokkaan (Hamilton 1995). Mehiläisvahan käyttöä rajoittaa sen korkea hinta.

Sztuka ja Kolodziejska ym. (2009) tekivät kalvoja kalan gelatiinista, joihin he lisäsivät amarantti- ja rypsiöljyä, lanoliinia, mehiläisvahaa ja parafiinivahaa. Vesihöyrynläpäisevyys oli pienin mehiläisvahaa sisältäneissä gelatiinikalvoissa. Chen ym. (2009) valmistivat tarkkelyksestä, dHG:sta ja mehiläisvahasta emulsiokalvoja. Emulsiokalvossa mehiläisvapisarot olivat epätasaisesti jakautuneena ja emulsiokalvot olivat polysakkaridikalvoihin verrattuna huomattavasti sameampia. Lisäksi emulsiokalvot olivat mekaanisilta ominaisuuksiltaan huonompia kuin polysakkaridikalvot. Maftoonazad ym. (2007) valmistivat

pektiinipohjaisia emulsiokalvoja, joissa he käyttivät mehiläisvahaa ja kaakaovoita. Mehiläisvaha osoittautui paremmaksi vaihtoehdoksi näistä kahdesta, koska se vähensi vesihöyrynläpäisevyyttä enemmän kuin kaakaovoi (Maftoonazad ym. 2007).

### Palmuöljy

Palmuöljyä saadaan palmupuun hedelmästä (O'Brien 1998). Hedelmässä on ulkokuori, jonka sisältä löytyy raakapalmuöljyä. Hedelmän sisemmästä kuoresta saadaan muun muassa biodieselin valmistukseen soveltuvaa raaka-ainetta ja ytimessä olevista siemenistä palmuydinöljyä. Palmuydinöljyä pidetään palmun hedelmän kaikista öljytyypeistä arvokkaimpana (O'Brien 1998). Palmuöljyn erotuksessa hedelmät steriloidaan höyryssä entsyymien toiminnan estämiseksi. Tämän jälkeen hedelmä pehmitetään korkeassa lämpötilassa ja murskataan ruuvipuristimessa. Lopuksi ulos puristettu öljy johdetaan selkeytystankkiin, missä muun muassa kosteus poistetaan vakuumikuivauksella (O'Brien 1998). Hedelmästä puristettu palmuöljy sisältää keskimäärin tyydyttyneitä rasvahappoja 49,9 %. Tyydyttymättömiä ja monitydyttymättömiä rasvahappoja on hedelmässä yhteensä 49,2 % (O'Brien 1998). Huoneenlämpötilassa palmuöljyn kiinteän rasvan osuus on noin 13–15 % eli se on puolikiinteää.

Phan The ym. (2002) käyttivät arabinoksyalaanipohjaisten emulsiokalvojen hydrofobisena aineena pelkistettyä palmuydinöljyä. Palmuydinöljy paransi emulsiokalvon vesihöyrynsuojaa verrattuna arabinoksyalaanikalvoon. Toisaalta mekaaniset ominaisuudet olivat emulsiokalvossa huonommat kuin arabinoksyalaanikalvossa. Cheng ym. (2008) käyttivät palmuöljyä KGM- ja KGM-CMC-pohjaisissa emulsiokalvoissa. Emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyys oli lähes yhtä suuri kuin alkaloiduissa KGM-kalvoissa. Palmuöljyn lisääminen ei oleellisesti parantanut KGM-kalvojen vesihöyrynsuojaa.

## 3 KOKEELLINEN OSA

### 3.1 Tutkimuksen tavoite

Tämän tutkimuksen kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia konjac-glukomannaanin ja kuusen galaktoglukomannaanin soveltuvuutta emulsiokalvon raaka-aineiksi. Työssä selvitettiin rasvojen ja rasvapitoisuuksien vaikutusta emulsiokalvojen ulkonäköön, vesihöyrynlä-

päisevyyteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Emulsiokalvojen lisäksi valmistettiin vertailukalvo, joka ei sisältänyt rasvaa.

## 3.2 Materiaalit ja menetelmät

### 3.2.1 Materiaalit

Taulukossa 5 ovat tutkimuksessa käytetyt raaka-aineet. Mehiläisvaha oli halkaisijaltaan noin 1–2 millimetrin kokoista valkaistua raetta. Rypsiöljy hankittiin paikallisesta vähittäistavarakaupasta. Mäntyöljy saatiin lahjoituksena Forchemilta. Mäntyöljy oli DTO (engl. distilled tall oil, DTO) -tisle, jonka tiheys 20 °C:n lämpötilassa oli 945 kg/m<sup>3</sup>. Öljyn säilytyslämpötila oli 40 °C. GGM oli eristetty kuusen termomekaanisen massan prosessivedestä Åbo Akademiassa (Willför ym. 2003).

**Taulukko 5.** Emulsiokalvojen valmistuksessa käytetyt materiaalit ja niiden valmistajat/maahantuojat.

Materiaali	Valmistaja/maahantuojat	Muuta
Rypsiöljy	Inex Partners, Belgia	
Mehiläisvaha	Sigma Aldrich, USA	Sulamispiste 60–65 °C, valkaistu, erä: HMKBB1140.
Mäntyöljy	Forchem Oy, Suomi	Distilled tall oil
Galaktoglukomannaani (GGM)	Åbo Akademi, Suomi	Etanolisaostettu
Konjac-glukomannaani (KGM)	Arthur Branwell & Co. Ltd., Englanti	
Sorbitoli	Cerestar, Saksa	Sorbidex S58/16603

GGM-jauhe sisälsi liukenemattomia aggregaatteja, jotka poistettiin suodattamalla. Suodatus aloitettiin liuottamalla noin 5 g GGM:a 500 ml:aan milli-Q-vettä ja lämmittämällä liuos 85 °C:n lämpötilaan. Näin varmistettiin, että kaikki veteen liukenevat aineet olivat liuenneet. GGM-liuos suodatettiin lasikuitusuodattimella (Whatman, Englanti), minkä jälkeen noin puolet veden määrästä haihdutettiin pois pyöröhaihduttimella (Büchi labortechnik Ag, Sveitsi). GGM:sta poistui suodatuksen mukana erilaisia liukenemattomia aggregaatteja noin 5,9 paino-%. Jäljelle jäänyt GGM-liuos jaettiin pakasterasioihin ja siirrettiin pakastimeen –18 °C:n lämpötilaan noin vuorokaudeksi. Jäätynyt GGM-liuos pakkaskuivattiin (Christ, Saksa) (p = 0,05 mbar) kahden vuorokauden ajan.

Johtuen väärästä säilytyslämpötilasta, mäntyöljyyn muodostui kiteitä säilytysastian pohjalle. Kiteet yritettiin liuottaa takaisin lämmittämällä ja sekoittamalla öljyä vesihauteessa. Kiteet eivät kuitenkaan lienneet takaisin öljyyn.

### 3.2.2 Emulsiokalvojen valmistus

Emulsiokalvot valmistettiin taulukon 6 mukaisella reseptillä. Tässä tutkimuksessa rasvojen prosenttiosuuksilla tarkoitetaan pitoisuutta GGM:sta. Esimerkiksi 30 %:n rypsiöljykalvolla tai 30 %:n mehiläisvahakalvolla tarkoitetaan 30 %:n rasvapitoisuutta GGM:sta. Reseptin GGM-KGM-suhteeksi valittiin 1:1 ja sorbitolin määräksi 40 %:a GGM:sta. Sopivaa rasvapitoisuutta haarukoitiin 10–100 % (GGM:sta).

**Taulukko 6.** Emulsiokalvoresepti kokeissa.

<b>Raaka-aine</b>	<b>Määrät (g)</b>	<b>Pitoisuus GGM:sta (%)</b>
Milli-Q-vesi	120	
GGM	1,0	
Rasva	0,1–1,0	10–100
Milli-Q-vesi	180	
KGM	1,0	
Sorbitoli	0,4	40

Emulsiot valmistettiin kahdesta eri liuoksesta (taulukko 7). GGM:llä on havaittu olevan emulgoivia ominaisuuksia (Mikkonen ym. 2009), jonka takia rasva homogenoitiin GGM-liuokseen. Tämän lisäksi KGM muodostaa viskoosin liuoksen jo 1-prosenttisessä vesiliuoksessa. Viskoosin liuoksen tasainen homogenoiminen olisi ollut hyvin hankalaa, jonka takia GGM- ja KGM-liuokset päätettiin valmistaa erikseen. GGM-liuoksen homogenointiin käytettiin Ultra Turrax -homogenisaattoria (IKA Werke, Saksa). Ultra Turraxissa käytetty sekoituspää oli mallia S25N-25F. Emulsiot homogenoitiin 19 000 rpm:ssa kahden minuutin ajan.

Taulukossa 7 on esitelty GGM- ja KGM-liuoksien valmistus ja homogenointi. Mehiläisva-haemulsiot valmistettiin eri lämpötilassa kuin öljyemulsiot, koska mehiläisvaha on kiinte-

ässä olomuodossa huoneenlämpötilassa. Vertailukalvo ei sisältänyt rasvaa, mutta kalvoliuos valmistettiin samalla tavalla kuin emulsiokalvoliuokset.

**Taulukko 7.** GGM-emulsion ja KGM-liuoksen valmistus eri rasvoilla.

	<b>GGM-liuos</b>	<b>KGM-liuos</b>
Esivalmistelut kaikilla kalvoilla	GGM sekoitettiin magneettisekoittimella milli-Q-veteen ja lämmitettiin 80 °C:n lämpötilaan.	KGM ja sorbitoli sekoitettiin magneettisekoittimella milli-Q-veteen ja lämmitettiin 80 °C:n lämpötilaan.
Mehiläisvahakalvo	Liuoksen lämmittämistä jatkettiin pitämällä se noin 70–80 °C:n lämpötilassa, jonka aikana siihen lisättiin mehiläisvaha. Homogenointi Ultra Turraxilla kahden minuutin ajan 19 000 rpm.	Liuos pidettiin noin 70–80 °C:n lämpötilassa.
Rypsi- ja mäntyöljykalvot	Liuos jäähdytettiin kylmässä vesihauteessa huoneenlämpötilaan (noin 25 °C), johon lisättiin öljy pasteuripetillä. Homogenointi Ultra Turraxilla kahden minuutin ajan 19 000 rpm.	Jäähdytettiin kylmässä vesihauteessa huoneenlämpötilaan (noin 25 °C).
Vertailukalvo	Liuos jäähdytettiin kylmässä vesihauteessa huoneenlämpötilaan (noin 25 °C). Homogenointi Ultra Turraxilla kahden minuutin ajan 19 000 rpm.	Jäähdytettiin kylmässä vesihauteessa huoneenlämpötilaan (noin 25 °C).

Jäähdytyksen jälkeen vertailu-, öljykalvot homogenoitiin Ultra Turraxilla 19 000 rpm:ssa kahden minuutin ajan. Homogenoinnin jälkeen GGM-emulsio ja KGM-liuos sekoitettiin keskenään kahden litran dekantterilasissa magneettisekoittimella (VWR, Henry Troemner LLC) noin 10 minuutin ajan. Sekoittamista jatkettiin pidempään, mikäli emulsio ei näyttänyt silmämääräisesti tasaiselta. Emulsiosta poistettiin ilmakuplat vakumoinilla noin viiden minuutin ajan. Vertailukalvoja vakumoitiin pidempään kuin emulsiokalvoja, noin 10 minuuttia. Vertailukalvon valmistustapa ei muuten poikennut öljyemulsoiden valmistustavasta. Mehiläisvahan homogenointia ennen Ultra Turraxin sekoituspää lämmitettiin vesihauteessa (lämpötila oli enimmillään 56 °C), jottei mehiläisvaha kiteytyisi huoneenlämpöiseen sekoituspäähän. Homogenointi tehtiin samalla tavalla kuin öljyemulsiot, mutta lämpötila oli >70 °C.



Emulsiokalvoja kuivattiin huoneenlämpötilassa ja lämpökaapissa (60 °C). Näistä kahdesta huoneenlämpötila valittiin kalvojen kuivauslämpötilaksi analyysikokeita varten. Emulsion kuivausalustoina käytettiin muovisia petrimaljoja, joiden halkaisija oli 13,8 cm. Yhden emulsiokalvoerän koko oli 300 ml, joka jaettiin kuivumaan kolmelle petrimaljalle (75 ml/malja). Emulsiot kuivattiin laboratorion pöydällä huoneenlämpötilassa. Emulsioiden kuivuminen kesti 4–5 päivää.

Sopivan rasvapitoisuuden löytämiseksi emulsiokalvoja valmistettiin mäntyöljystä 30 %:n, rypsiöljystä 10, 30, 50 ja 100 %:n ja mehiläisvahasta 10 ja 100 %:n pitoisuudella. Sopivan rasvapitoisuuden löytämisessä oli tarkoitus saada selville, minkälaisia mehiläisvaha- ja mäntyöljypitoisuuksia KGM-GGM-pohjaisissa emulsiokalvoissa voidaan käyttää. Näiden kokeiden perusteella tehtiin päätökset siitä, minkälaisia rasvapitoisuuksia emulsiokalvoissa lopulta käytettiin (taulukko 8). Mehiläisvahalle valittiin kolme eri pitoisuutta, jotta nähtäisiin pitoisuuden muutoksen vaikutus mekaanisiin ominaisuuksiin ja vesihöyrynläpäisevyyteen. Näiden lisäksi kolmen eri emulsiokalvon ominaisuuksia haluttiin verrata vertailukalvon ominaisuuksiin.

**Taulukko 8.** Kokeissa käytetyt rasvat, niiden määrät ja pitoisuudet GGM:sta.

<b>Rasva</b>	<b>Määrä (g)</b>	<b>Pitoisuus GGM:sta (%)</b>
Vertailu (ei rasvaa)	0	0
Mäntyöljy	0,3	30
Rypsiöljy	0,3	30
Mehiläisvaha	0,1	10
Mehiläisvaha	0,3	30
Mehiläisvaha	0,5	50

Kokeissa valmistettiin kuusi erilaista kalvoa. Mekaanisia ominaisuuksia ja vesihöyrynläpäisevyyksmittauksia varten jokaista kalvoa valmistettiin kaksi erää eli yhteensä kuusi kalvoa. Kalvot kuivuivat noin neljästä viiteen päivään laboratorion huoneilmassa. Kuivauksen aikana laboratorion olosuhteet hieman muuttuivat riippuen päivästä, joten kuivausolosuhteet eivät olleet identtiset kaikille erille. Taulukkoon 9 on merkitty lämpötilat ja suhteelliset kosteudet, joissa kalvot ensimmäisen päivän aikana kuivuivat.

**Taulukko 9.** Lämpötilat ja suhteelliset kosteudet laboratoriossa ensimmäisenä kuivauspäivänä.

Rasva ja pitoisuus GGM:sta	Suhteellinen kosteus (%)	Lämpötila (°C)
Mehiläisvaha 10 ja 30 %	19	19
Mehiläisvaha 50 % ja mäntyöljy 30 %	21	20
Rypsiöljy 30 % ja vertailukalvo	16	20

Kuivaamisen jälkeen petrimaljoilla olevat kalvot siirrettiin tasapainottumaan olosuhdehuoneeseen, missä suhteellinen kosteus oli 50 % ja lämpötila 25 °C. Kalvojen annettiin tasapainottua olosuhdehuoneessa päivän ajan, jonka jälkeen ne irrotettiin petrimaljoilta pinseillä ja kiinnitettiin maalarinteipillä paperille. Kalvojen tasapainotus kesti yhteensä seitsemän päivää, jonka jälkeen niille tehtiin analyysit.

### 3.2.3 Kalvoille suoritettut analyysit

Kalvojen vesihöyrynläpäisevyyden määrittämiseksi mittaukset tehtiin kolmesta rinnakkaisesta kalvosta. Mittauksessa käytettiin alumiinisia kuppeja, joihin punnittiin noin 43 g kalsiumkloridia. Kalsiumkloridin suhteellinen kosteus oli 0 %. Ennen jokaisen kalvon leikkaamista kalvon paksuus mitattiin mikrometrillä (Lorentzen & Wettre, Ruotsi). Kalvosta otettiin viisi mittaustulosta kalvon reunoilta ja kolme kalvon keskiosasta, joista laskettiin kalvon keskimääräinen paksuus. Vesihöyrynläpäisevyydsmittausta varten kalvon keskeltä leikattiin irti muotin avulla ympyränmuotoinen pala, joka kiinnitettiin kuppiin tiiviin o-renkaan avulla. Alumiinikupin halkaisija oli 6,3 cm. Alumiinikupit olivat viiden päivän ajan eksikkaattorikaapissa, jossa oli kylläistä suolaliuosta. Kylläisenä suolaliuoksena käytettiin magnesiumnitraattia 54 %:n RH. Tuuletin piti eksikkaattorikaapissa yllä tasaista ilman suhteellista kosteutta. Ennen jokaista punnitusta eksikkaattorikaapin suhteellinen kosteus ja lämpötila mitattiin lämpötila- ja kosteusmittarilla (Rotronic Hygropalm, Fattro Vitale & Co., Suomi). Vesihöyrynläpäisy nopeus (WVTR) laskettiin yhtälöllä (1), jossa  $\Delta m$  on kalvosta läpimenneen vesihöyryn massan muutos,  $A$  on kupin pinta-ala ja  $\Delta t$  on aika. Vesihöyrynläpäisevyyden (WVP) laskemiseen käytettiin yhtälöä (2), jossa  $\Delta m$  on kalvosta läpimenneen vesihöyryn massan muutos,  $x$  on kalvon paksuus metreinä,  $A$  on kupin pinta-ala,  $\Delta t$  on aika ja  $\Delta p$  on vesihöyryn osapaine-ero kalvon eri puolilla.

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$WVP = \frac{\Delta m \cdot x}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (2)$$

Vetolujuus (MPa) ja murtovenymä (%) mitattiin pakkausteknologian laboratorion Instron (4465) -aineenkoestuslaitteella (Instron Ltd, Englanti). Mekaanisten ominaisuuksien mittausta varten molemmista kalvoeristä leikattiin 8 kappaletta yhden senttimetrin levyisiä suikaleita. Jokaisesta suikaleesta mitattiin paksuus viidestä eri kohdasta ja laskettiin näiden keskiarvo. Suikaleiden molempiin päihin kiinnitettiin maalarinteipit, joiden väliin jäi 4,5 cm kalvoa. Kalvosuikale kiinnitettiin aineenkoestuslaitteen leukoihin teippien kohdalta. Leukojen etäisyys toisistaan oli 5 cm:ä mittauksen alussa. Toinen kiinnityskohta pysyi paikallaan ja toinen liikkui 5,0 mm/min pois päin toisesta. Laitteessa käytettiin 100 N:n voimakennoa, joka mittasi, kuinka paljon emulsiokalvo vastusti mittapään liikettä. Kalvojen vetolujuus (MPa) laskettiin yhtälöstä (3), jossa  $F$  on kalvoon kohdistuva rasitus,  $l$  on kalvon leveys ja  $x$  on kalvon paksuus. Vetolujuus laskettiin kalvon voima-muodonmuutoskäyrän maksimikohdasta. Voima-muodonmuutoskäyrään sovitettiin suora, jonka kulmakertoimesta saatiin Youngin moduuli (MPa). Kalvoja ei kiinnitetty Instroniin kireälle, jonka takia murtovenymätulokset jouduttiin korjaamaan käsin sellaiseen kohtaan, josta kalvon venyminen alkoi.

$$\sigma = \frac{F}{l \cdot x} \quad (3)$$

Kalvot kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (JSM-840, JEOL, Japani), jonka avulla pystyttiin näkemään rasvapisarat emulsiokalvoissa. Kuvausta varten leikattiin noin 0,5 cm:n levyinen suikale, joka katkaistiin kahtia nestemäisessä typessä. Kalvosta valmistettu suora poikkileikkaus kiinnitettiin pystyyn alumiiniselle alustalle sähköä johtavalla teipillä, jonka jälkeen näyte kullattiin (Fine Coat JFC-1000100, JEOL, Japani). Kun näytteestä saatiin kultausten jälkeen sähköä johtava, se kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla.

### 3.2.4 Tilastollinen analyysi

Vesihöyrynläpäisevyys- ja mekaanisten ominaisuuksien tuloksista laskettiin kalvoille tilastolliset merkitsevyydet SPSS-ohjelmalla (v. 15.0, SPSS Inc.). Tilastolliset merkitsevyydet laskettiin käyttämällä yksisuuntaista varianssianalyysiä ja keskiarvojen parittaista vertailua Tukeyn testillä. Kuvissa samalla kirjaimella merkityt kalvojen keskiarvot eivät poikenneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ).

## 3.3 Tulokset

### 3.3.1 Rasvojen, rasvapitoisuuksien ja kuivausolosuhteiden valinta

Lämpökaapissa (60 °C) kuivatut emulsiokalvot oli vaikeampi irrottaa muoviselta petrimaljalta verrattuna huoneenlämpötilassa kuivattuihin emulsiokalvoihin. Osa huoneenlämpötilassa kuivatusta emulsiokalvoista irtosi petrimaljalta kuivumisen aikana. Huoneenlämpötilassa kuivatut emulsiokalvot olivat lämpökaapissa kuivattuja emulsiokalvoja tasaisempia.

Kokeissa, joiden perusteella emulsiokalvoille valittiin sopivat rasvapitoisuudet, emulsiokalvot eivät olleet silmämääräisesti tasaisen näköisiä. Mehiläisvahakalvot näyttivät kuitenkin rypsi- ja mäntyöljykalvoja hieman tasaisemmilta. Koaguloitunutta tai vaahtoutunutta mehiläisvahaa jäi homogenointivaiheessa Ultra Turraxin sekoituspäähän, kun mehiläisvahan pitoisuus oli 100 %. Tämän perusteella 100 % oli liian suuri pitoisuus tämän tyyppiselle emulsiokalvolle. Myös rypsiöljyllä kokeiltiin 100 %:n pitoisuutta, mutta suurin osa rasvasta keskittyi viimeisenä kuivuvaan kalvon ulkoreunaan. Tämän johdosta kalvon ulkoreuna näytti repaleiselta ja rasvaiselta.

Mehiläisvahakalvot olivat käsin tunnusteltaessa kovempia kuin rypsi- tai mäntyöljykalvot. Emulsiokalvot, jotka sisälsivät mehiläisvahaa 100 %, tuntuivat kovemmilta kuin 10 % sisältäneet mehiläisvahakalvot. Rypsiöljykalvoilla ei ollut samanlaista eroa vastaavissa pitoisuuksissa.

GGM-emulsion 100 ml:n tilavuus homogenointivaiheessa oli liian pieni, minkä takia liuos pyrki homogenoitaessa dekantterilasın reunan yli. Ongelma väheni, kun Ultra Turraxin sekoituspää asennettiin alemmalle tasolle ja homogenoitavan liuoksen tilavuutta suurennettiin samassa astiassa. KGM-liuoksesta siirrettiin vettä 20 ml GGM-emulsioon, jonka jäl-

keen KGM-liuoksen vesimäärä oli 180 ml ja GGM-emulsion 120 ml. KGM-liuoksen pienentynyt tilavuus ei silmämääräisesti vaikuttanut liuoksen viskositeettiin.

### 3.3.2 Kalvojen morfologia

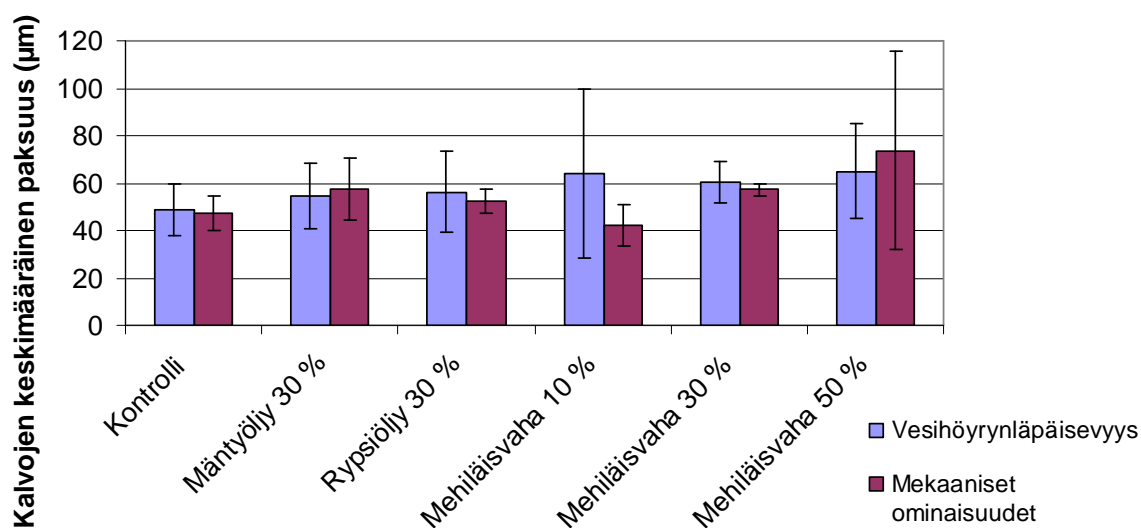
Kalvoista erottui kellertävä vyöhyke, joka oli kaikissa kalvoissa keskittynyt suunnilleen samaan kohtaan (kuva 16). Vyöhyke oli puolirenkään muotoinen ja noin 1,5 cm leveä. Vyöhykkeen etäisyys kalvon ulkoreunasta oli noin 2–3 cm. Vertailukalvoissa vyöhyke oli haaleamman värinen verrattuna emulsiokalvoihin. Paksuutta mitattaessa tämä kellertävä vyöhyke oli selvästi paksumpi kuin kalvon muut alueet. Etenkin 50 %:n mehiläisvahakalvoissa tämä vyöhyke oli jopa kaksi kertaa paksumpi ja selvästi kovemman tuntuinen verrattuna kalvon muihin osiin.



**Kuva 16.** Kalvoissa yleisesti esiintynyt kellertävä vyöhyke.

Mehiläisvahakalvoissa mehiläisvahapitoisuuden suureneminen ei ollut suoraan verrannollinen kalvon paksuuden suurenemiseen vesihöyrynläpäisevyysmittauksessa (kuva 17).

Suurimmat keskihajonnat olivat 10 %:n mehiläisvahakalvolla vesihöyrynläpäisevyyssmittauksessa ja 50 %:n mehiläisvahakalvolla mekaanisten ominaisuuksien mittauksessa. Muiden kalvojen keskihajonnat eri mittauksissa eivät erottuneet joukosta. Vertailukalvo, mänty- ja rypsiöljykalvot olivat molemmissa mittauksissa suunnilleen saman paksuisia. Suurin ero vesihöyrynläpäisevyys ja mekaanisten ominaisuuksien paksuusmittauksien välillä oli 10 %:n mehiläisvahakalvolla.



**Kuva 17.** Kalvojen keskimääräiset paksuudet vesihöyrynläpäisevyyss- ja mekaanisten ominaisuuksien mittauksesta. Vesihöyrynläpäisevyyssmittauksessa 8 mittausa/kalvo ja mekaanisissa ominaisuuksissa 5 mittausa/suikale.

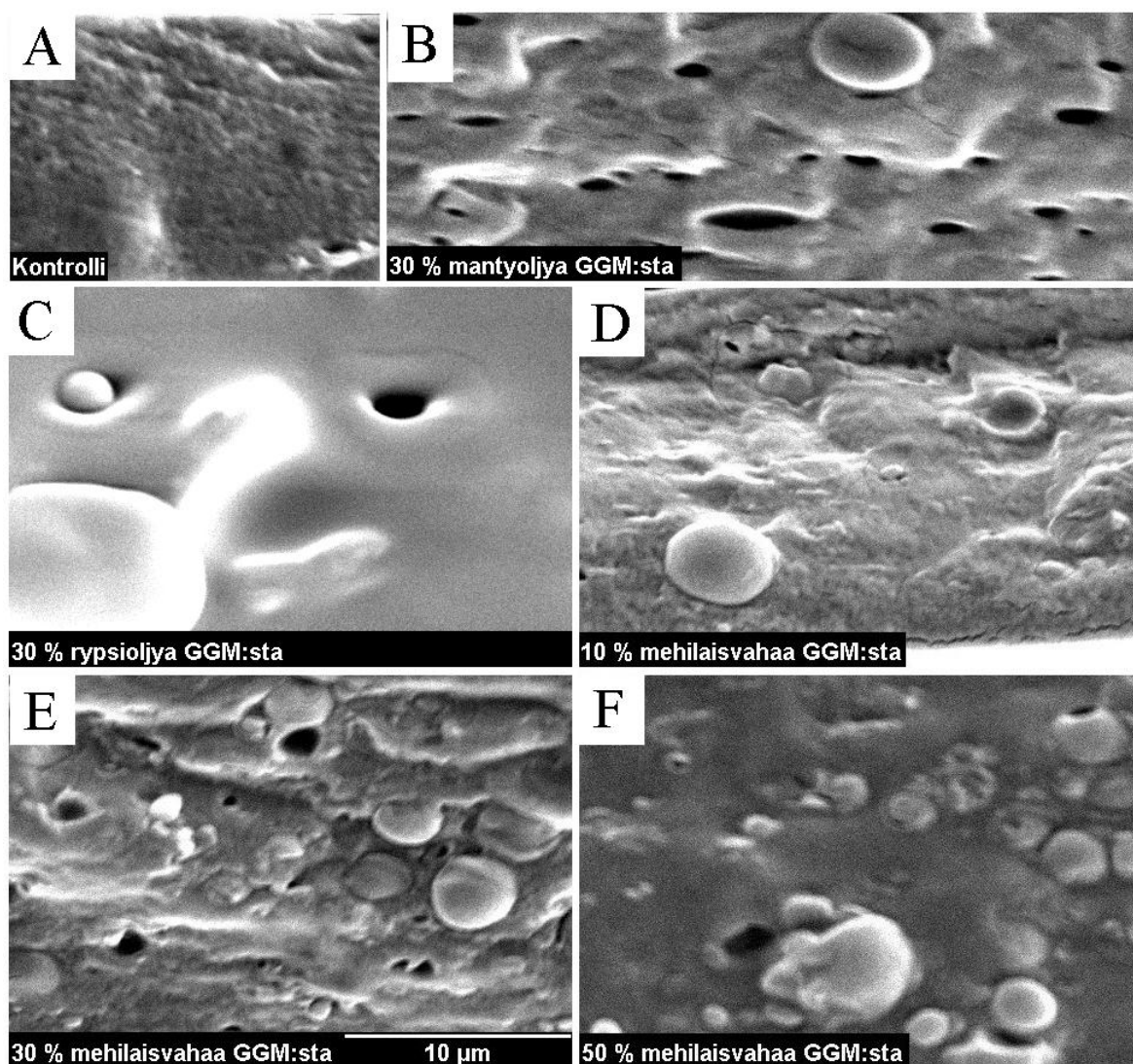
Kalvojen kuivumisajaksi oli asetettu neljä päivää, mutta osa kalvoista ei kuivunut tässä ajassa. Neljän vuorokauden jälkeen kaikki kalvot siirrettiin kuitenkin olosuhdehuoneeseen tasapainottumaan. Kalvot, jotka eivät kuivuneet neljän vuorokauden aikana laboratorioissa, olivat kuivia vuorokauden jälkeen olosuhdehuoneessa.

Emulsiokalvot irtosivat petrimaljoilta selvästi helpommin kuin vertailukalvot, jotka olivat paljon tiukemmin petrimaljassa kiinni. Emulsiokalvot olivat yleensä kuivuneet hieman irti petrimaljasta, jonka takia niiden irrottaminen tapahtui vertailukalvoja helpommin. Mikään kalvoista ei repeytynyt irrotuksen aikana.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otetuista kuvista nähdään, kuinka mehiläisvahapitoisuuden suurentuminen nähdään myös suurempana vahapisaroiden määränä (kuva 18f). Suurimmalla mehiläisvahapitoisuudella (50 %) vahapisaroiden koko näytti pienemmältä verrattuna 10 ja 30 %:n mehiläisvahapitoisuuteen (kuvat 18d, e ja f). Mäntyöljy- ja rypsiöljy-

kalvoissa öljypisaroita näkyi selvästi vähemmän verrattuna vahapisaroiden määriin. Pienemmällä suurennuksella kuvattuna rypsiöljykalvossa oli havaittavissa paljon noin 10 µm:n kokoisia öljypisaroita (liite 1a). Öljypisaroiden koko näytti olevan vahapisaroita suurempi. Vahapisaroiden halkaisija oli 2–6 µm riippuen kalvon mehiläisvahapitoisuudesta. Vahapisarot näyttivät keskimäärin pienemmiltä 50 %:n mehiläisvahakalvossa kuin 10 %:n mehiläisvahakalvossa.

Rypsiöljykalvon poikkileikkaus näyttää kuvassa 18c paljon yhtenäisemmältä verrattuna esimerkiksi mehiläisvahakalvojen poikkileikkaukseen (liite 1a ja 1c). Osassa mehiläisvaha- ja mäntyöljykalvoissa on havaittavissa halkeamia, kun taas rypsiöljykalvo oli pinnaltaan paljon yhtenäisempi. Vertailukalvot näyttivät pinnalta karheilta, mutta samalla yhtenäisiltä. Vertailukalvoissa havaittiin muutamia halkeamia, mutta ei yhtä paljon kuin mehiläisvaha- kalvoissa. Öljypisarot pysyivät vahapisaroita huonommin kiinni kalvon rakenteissa.

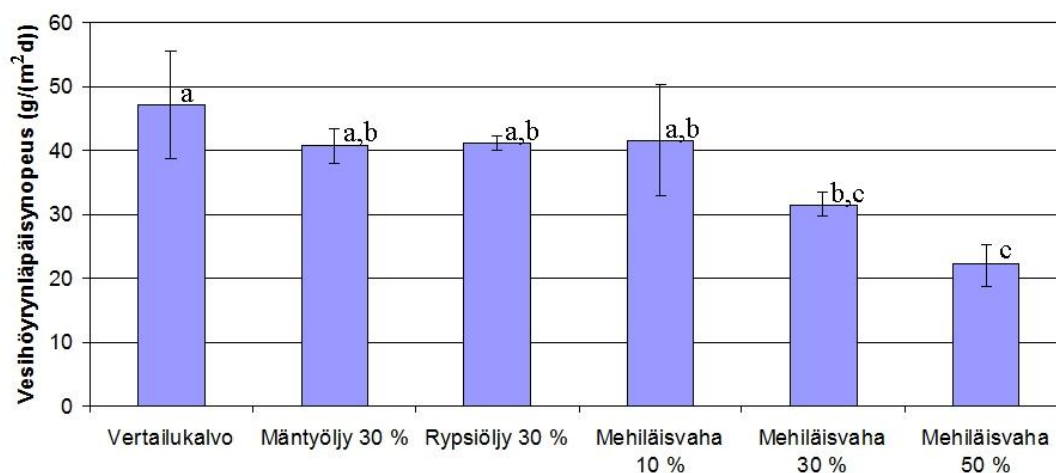


**Kuva 18.** SEM-kuvat kalvoista, joissa 3000-kertainen suurennus.

### 3.3.3 Vesihöyrynläpäisynopeus ja vesihöyrynläpäisevyys

Pienin vesihöyrynläpäisynopeus oli kalvolla, jolla oli 50 %:n mehiläisvahapitoisuus (kuva 19). Emulsiokalvot, joissa käytettiin mehiläisvahaa, estivät tehokkaammin vesihöyryn kulkeutumista kalvon läpi kuin kalvot, joissa käytettiin öljyä. Mehiläisvahakalvoissa vesihöyrynläpäisevyys väheni, kun mehiläisvahan määrää kalvossa lisättiin. Kuvasta 19 voidaan nähdä, että 10 %:n mehiläisvahapitoisuus vastasi suunnilleen 30 %:n rypsiöljy- ja mäntyöljypitoisuutta. Mehiläisvaha kykeni pidättämään saman määrän vesihöyryä kolme kertaa pienemmällä rasvapitoisuudella verrattuna mänty- ja rypsiöljyyn. Vertailukalvosta meni läpi vesihöyryä lähes kaksi kertaa enemmän kuin 50 %:n mehiläisvahakalvosta. Vertailukalvon ja 10 %:n mehiläisvahakalvojen keskihajonnat olivat muiden kalvojen keskihajontoja selvästi suuremmat. Kalvoista läpimenneen vesihöyryn massan kuvaajaan sovitettiin suora. Tämän perusteella vesihöyrynläpäisynopeus kalvoissa oli koko mittauksen ajan tasaista.

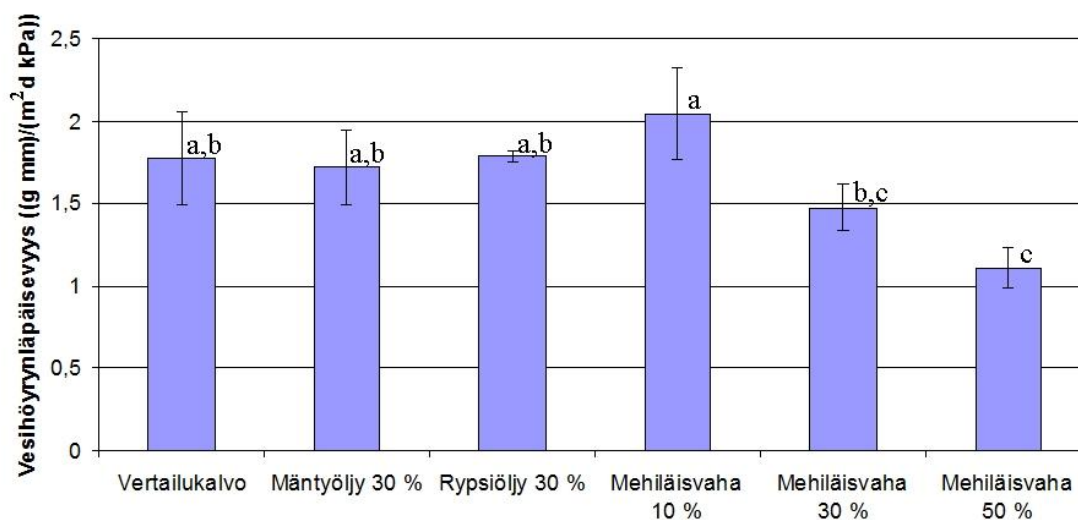
Tukeyn testin perusteella 50 %:n mehiläisvahakalvo erosi vesihöyrynläpäisynopeudeltaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) kaikista muista paitsi 30 %:n mehiläisvahakalvosta. Lisäksi 30 %:n mehiläisvahakalvo erosi tilastollisesti merkitsevästi ainoastaan vertailukalvosta. Muuten kalvot eivät eronneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi vesihöyrynläpäisynopeuden suhteen. Mehiläisvahakalvojen kolmelle rasvapitoisuudelle asetettiin vesihöyrynläpäisynopeuden kuvaajaan suora ( $R^2 = 0,999$ ) (liite 2). Suoran korkean selityksen perusteella mehiläisvahapitoisuuden suureneminen kalvossa oli verrannollinen pienentyvään vesihöyrynläpäisynopeuteen.



**Kuva 19.** Emulsiokalvojen ja vertailukalvon vesihöyrynläpäisynopeus (g/m<sup>2</sup> d). Samalla kirjaimella merkityt kalvojen keskiarvot eivät poikenneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ).



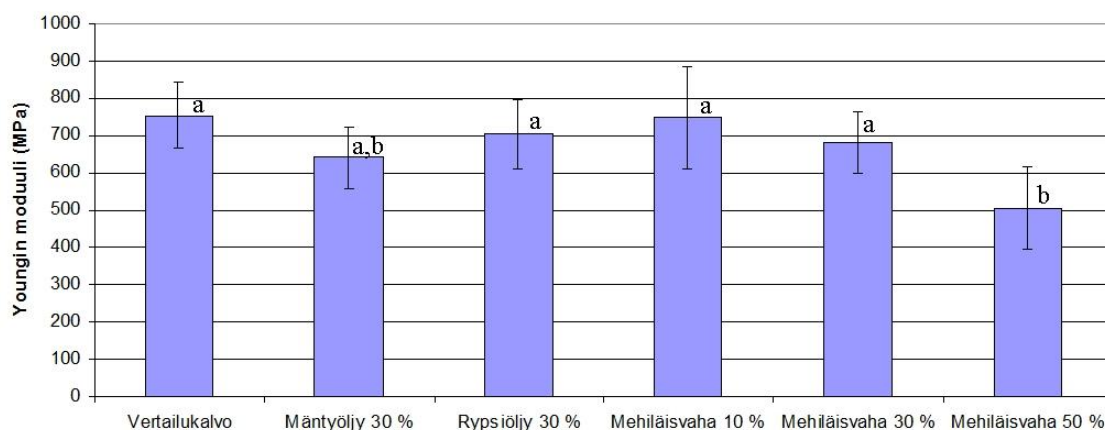
Kalvojen vesihöyrynläpäisevyydessä otettiin huomioon kalvon paksuus ja vesihöyrynosapaine-ero (0/54 %) kalvon eri puolilla (kuva 20). Kun paksuuden otettiin huomioon, suurin vesihöyrynläpäisevyys oli 10 %:n mehiläisvahakalvoilla. Vaikka 50 %:n mehiläisvahakalvo oli paksuin näistä kalvoista, se esti myös parhaiten vesihöyrynläpäisevyyden kulkeutumista kalvon läpi. Vesihöyrynläpäisevyyksien keskihajonnoista erottuivat selkeimmin vertailu- ja 10 % mehiläisvahakalvo. Tukeyn testin perusteella 50 %:n mehiläisvahan vesihöyrynläpäisevyys erosi tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) kaikista muista paitsi 30 %:n mehiläisvahakalvosta. Lisäksi 10 %:n mehiläisvahakalvon vesihöyrynläpäisevyys erosi tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) 30 %:n mehiläisvahakalvosta.



**Kuva 20.** Emulsiokalvojen ja vertailukalvon vesihöyrynläpäisevyys (g mm/m² d kPa). Samalla kirjaimella merkityt kalvojen keskiarvot eivät poikenneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ).

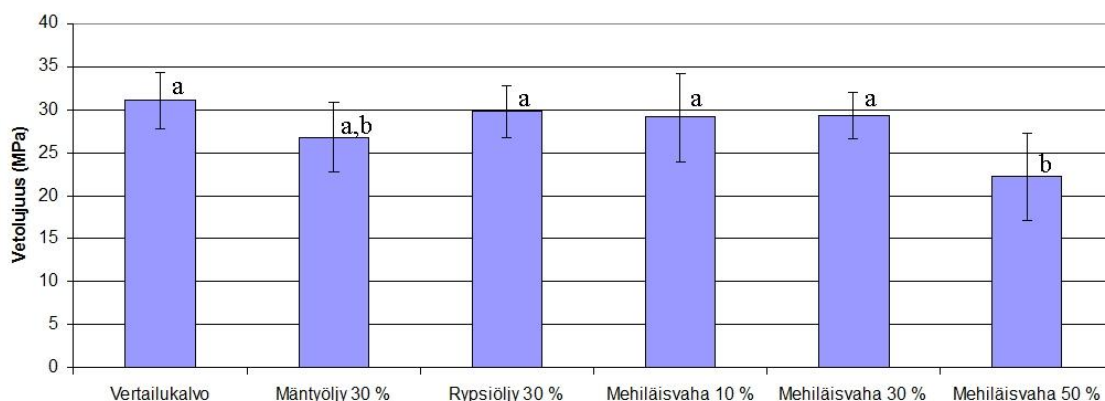
### 3.3.4 Mekaaniset ominaisuudet

Youngin moduulin perusteella jäykin oli vertailukalvo, jossa ei ollut lisättynä mitään rasvaa (kuva 21). Muiden kalvojen, paitsi 50 %:n mehiläisvahakalvon, Youngin moduuli oli noin 700 MPa. Vertailukalvon kanssa lähes yhtä jäykkä oli 10 %:n mehiläisvahakalvo. Selvästi pienin Youngin moduuli oli 50 %:n mehiläisvahakalvolla. Tukeyn testin perusteella 50 %:n mehiläisvahakalvo erosi Youngin moduulin suhteen tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) kaikista muista paitsi 30 %:n mäntyöljykalvosta. Kaikkien muiden kalvojen keskinäiset Youngin moduulit eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan.



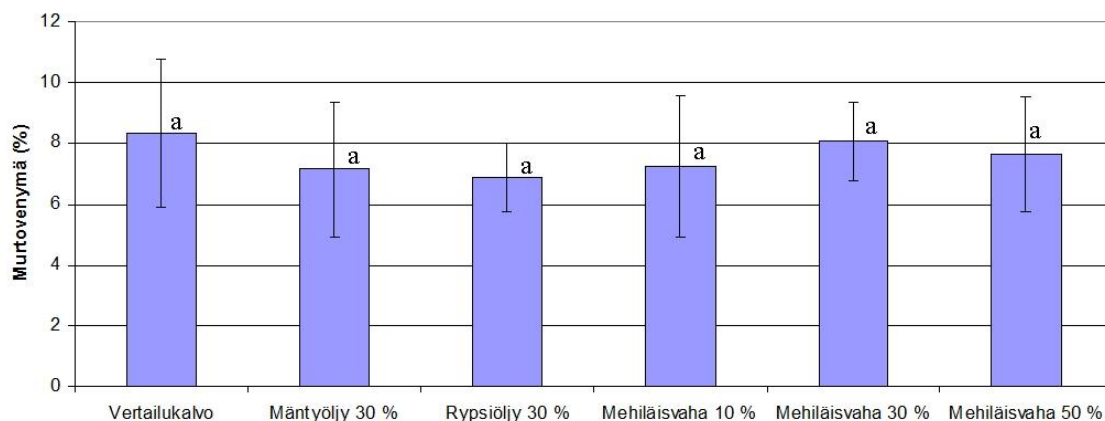
**Kuva 21.** Kalvoille määritetyt Youngin moduulit (MPa). Samalla kirjaimella merkityt kalvojen keskiarvot eivät poikenneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ).

Vetolujuus tulokset olivat hyvin samanlaiset kuin Youngin moduulin tulokset (kuva 22). Ainoastaan 50 %:n mehiläisvahakalvo erosi tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) kaikista muista kalvoista, paitsi 30 %:n mäntyöljykalvosta. Vertailukalvolla oli suurin vetolujuus.



**Kuva 22.** Kalvojen vetolujuudet (MPa). Samalla kirjaimella merkityt kalvojen keskiarvot eivät poikenneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ).

Suurin murtovenymä oli vertailukalvolla (kuva 23). Murtovenymä ei ollut pienin 50 %:n mehiläisvahakalvolla. Tämä oli yllättävää, koska 50 %:n mehiläisvahakalvo oli Youngin moduulin ja vetolujuuden perusteella heikoin ja vähiten jäykkä mitatuista kalvoista. Tukeyn testin perusteella murtovenymätulokset kalvojen välillä eivät eronneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. Kalvojen murtovenymät olivat välillä 8,3–6,8 %. Murtovenymien keskihajonnat olivat kalvoilla suhteellisesti suurempia kuin keskihajonnat Youngin moduulissa ja vetolujuudessa.



**Kuva 23.** Kalvojen murtovenymät (%). Samalla kirjaimella merkityt kalvojen keskiarvot eivät poikenneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ).

### 3.4 Pohdinta

Tässä tutkimuksessa huoneenlämpötilassa kuivatut emulsiokalvot näyttivät tasaisemmilta kuin lämpökaapissa kuivatut emulsiokalvot. Debeaufortin ja Voilleyn (1995) mukaan huoneenlämpötilassa kuivatut metyyliiselluloosapohjaiset emulsiokalvot olivat tasaisempia, mekaanisilta ominaisuuksiltaan kestävämpiä ja niillä oli pienempi vesihöyrynläpäisevyys verrattuna 40 °C:n lämpötilassa kuivattuihin emulsiokalvoihin.

Osa emulsiokalvoista oli hankala irrottaa petrimaljoilta, mikä johtui todennäköisesti petrimaljoista ja kalvoista. Ensimmäisten kalvoerien valmistuksessa petrimaljat, joista emulsiokalvot irtosivat huonommin, siirrettiin syrjään ja tilalle otettiin uudet. Seuraavien kalvoerien valmistuskerralla samanlaista ongelmaa ei ilmennyt, paitsi vertailukalvoilla, jotka olivat emulsiokalvoja tiukemmin kiinni petrimaljoissa. Rasvapisarat toimivat emulsiokalvoissa ilmeisesti voidellen kalvon ja petrimaljan välistä pintaa, jolloin emulsiokalvot irtosivat petrimaljoista vertailukalvoja helpommin. Mehiläisvahakalvot näyttivät hieman tasaisemmilta kuin öljykalvot. Myös Maftoonazad ym. (2007) pitivät mehiläisvahaa kaakaovoita parempana rasvana pektiinipohjaisissa emulsiokalvoissa, koska kaakaovoikalvoista tuli kellertäviä.

Kalvoihin muodostuneen kellertävän vyöhykkeen muodostumisen syitä ei tiedetä. Vyöhykkeelle keskittyneet aineet olivat mahdollisesti peräisin GGM:sta, koska sen alkuperäinen väri oli hieman kellertävä. Kalvoista ei tutkittu, muodostuiko vyöhyke kalvoihin satunnaisesti vai oliko se aina samansuuntainen esimerkiksi johtuen kuivausolustasta. Kalvot myös kuivuivat hieman eri tahtiin. Mikkonen ym. (2010) eivät raportoineet, että GGM-

KGM-kalvoihin olisi muodostunut vastaavanlainen vyöhyke. Tämä saattoi mahdollisesti johtua siitä, että valmistetut kalvot eivät olleet emulsiokalvoja. Toisaalta tässä tutkimuksessa myös vertailukalvoihin, jotka eivät olleet emulsiokalvoja, muodostui kellertävä vyöhyke. Vyöhyke oli vertailukalvoissa kuitenkin paljon haaleampi verrattuna emulsiokalvoissa muodostuneeseen vyöhykkeeseen.

Kalvojen paksuus mitattiin mekaanisissa mittauksissa ja vesihöyrynläpäisevyysmittauksissa. Paksuusmittaustulokset eivät näiden kahden mittauksen välillä poikenneet toisistaan merkittävästi, paitsi 10 %:n mehiläisvahakalvojen osalta. Vesihöyrynläpäisevyysmittauksessa 10 %:n mehiläisvahakalvon paksuuden keskihajonta oli yli neljä kertaa suurempi verrattuna mekaanisten mittausten keskihajontaan. Vesihöyrynläpäisevyyteen olisi voinut ottaa mittaustuloksia esimerkiksi 15 kappaletta 8 kappaleen sijaan. Paksuusmittaustulosten suurin keskihajonta oli kuitenkin 50 %:n mehiläisvahakalvoilla. Tämä kertoo siitä, että 50 %:n mehiläisvahakalvojen paksuus kalvossa vaihteli eniten, johtuen etenkin kellertävästä vyöhykkeestä.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuvista nähdään, että mehiläisvahakalvoissa vahapisaroita näkyi enemmän kuin rypsi- ja mäntyöljykalvoissa öljypisaroita. Öljypisarot ovat olleet mahdollisesti kiinnittyneenä kalvoon, mutta irronneet, kun kalvo on katkaistu nestemäisessä työssä. Irronneen öljypisaroiden kohdalle jäi tyhjä kolo. Öljypisarot olivat vahapisaroita heikommin kiinni kalvossa. Cheng ym. (2008) valmistivat KGM-pohjaisia emulsiokalvoja, joissa he käyttivät palmuöljyä. Palmuöljyn lisääminen KGM-matriisiin aiheutti kalvoon halkeamia ja huokosia (Cheng ym. 2008). Tässä tutkimuksessa mehiläisvahakalvoissa näkyi halkeamia ja epätasaisuutta, kun taas öljykalvot olivat tasaisen näköisiä. Mehiläisvahapisarat olivat pienempiä, joka mahdollisesti aiheutti enemmän muutoksia KGM-GGM-kalvomatriisiin kuin öljypisarot.

Läpimenneen vesihöyrynmäärä ajan funktiona oli mittauksen ajan tasaista. Vesihöyryä meni odotetusti eniten läpi vertailukalvosta, mutta yllättävää oli, etteivät öljykalvot eronneet tilastollisesti merkitsevästi vertailukalvosta. Myös 10 %:n mehiläisvahakalvo läpäisi vesihöyryä lähes yhtä nopeasti kuin vertailu- ja öljykalvot. Vesihöyrynläpäisyneopeustuloksissa 10 %:n mehiläisvahapitoisuus vastasi suunnilleen 30 %:n mänty- ja rypsiöljypitoisuuksia. Tämän perusteella mehiläisvaha oli kolme kertaa pienemmällä pitoisuudella suunnilleen yhtä tehokas estämään vesihöyryyn kulkeutumista emulsiokalvon läpi. Quedaza gallo ym. (2000) eivät pitäneet kiinteän rasvan pitoisuutta merkittävänä tekijänä vähentämään

vesihöyrynläpäisevyyttä, mutta tässä tutkimuksessa mehiläisvahan kiinteän rasvan osuus tai muut ominaisuudet poikkesivat sen verran mänty- ja rypsiöljyjen ominaisuuksista, että 50 %:n mehiläisvahakalvolla saatiin tilastollisesti merkitseviä eroja. Vesihöyrynläpäisynepeus väheni lineaarisesti, kun mehiläisvahapitoisuutta kalvossa suurennettiin 10 %:sta 50 %:iin. Tulos saatiin kolmen pisteen suoralla, jonka luotettavuus paranisi, mikäli emulsiokalvossa käytettäisiin useampia rasvapitoisuuksia.

Kesterin ja Fenneman (1986) mukaan kiinteät rasvat, kuten vahat, ovat nestemäisiä rasvoja parempia vähentämään vesihöyrynläpäisevyyttä. Tässä tutkimuksessa tuli samansuuntaisia tuloksia vesihöyrynläpäisevyydessä, kun 30 %:n mehiläisvahakalvo läpäisi vähemmän vesihöyryä kuin öljy- ja vertailukalvot. Vähiten vesihöyryä läpäisi 50 %:n mehiläisvahakalvo ja erosi myös tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) myös muista kalvoista. Öljyjen lisääminen kalvoon ei siis pienentänyt kalvojen vesihöyrynläpäisevyyttä tilastollisesti merkitsevästi. Chengin ym. (2008) mukaan rasvapisaroiden pieni koko vähensi kalvon vesihöyrynläpäisevyyttä verrattuna suuriin pisaroihin. Tämän tutkimuksen mehiläisvahapisarat näyttivät SEM-kuvissa öljypisaroita pienemmiltä, joka vaikutti mahdollisesti siihen, että mehiläisvahakalvot läpäisivät vähemmän vesihöyryä. Maftoonazadin ym. (2007) mukaan mehiläisvaha toimii paremmin pektiinipohjaissa emulsiokalvoissa kuin kaakaovo pienentämään vesihöyrynläpäisevyyttä. Toisaalta Quedaza Gallon ym. (2000) mukaan kiinteän rasvan osuudella ei ollut merkitystä, kun pitoisuutta nostettiin 20 %:sta 80 %:iin. Tässä tutkimuksessa mehiläisvahalla saatu pienempi vesihöyrynläpäisevyys GGM-KGM-pohjaisissa emulsiokalvoissa johtui mahdollisesti kiinteän rasvan suuremmasta pitoisuudesta ja rasvapisaroiden pienemmästä koosta verrattuna öljykalvoihin. Rasvan lisääminen GGM-KGM-kalvoon ei automaattisesti pienentänyt kalvon vesihöyrynläpäisevyyttä. Tähän samaan tulokseen päätyi Cheng ym. (2008), jotka valmistivat KGM-CMC-kalvoja. Osaan kalvoista lisättiin kasviöljyä ja osa emäskäsiteltiin. Emäskäsiteltyjen KGM-CMC-kalvojen vesihöyrynläpäisevyys oli lähes sama kuin KGM-CMC-emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyys (Cheng ym. 2008).

Mikkonen ym. (2010) valmistivat kalvoja GGM:sta ja KGM:sta, joiden suhde oli 1:3 ja 3:1. Vesihöyrynläpäisevyys GGM-KGM-kalvossa (3:1) oli  $1,7 \pm 0,05 \text{ g mm m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$  ja GGM-KGM-kalvossa (1:3)  $1,9 \pm 0,3 \text{ g mm m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$  (Mikkonen ym. 2010). Kalvojen vesihöyrynläpäisevyys mitattiin vastaavanlaisissa olosuhteissa kuin tämän tutkimuksen kalvot eli 54 %:n suhteellisessa kosteudessa. Tässä tutkimuksen vertailukalvon vesihöyrynläpäisevyys

läpäisevyys oli  $1,8 \pm 0,3 \text{ g mm m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$  eli tulokset ovat lähellä Mikkosen ym. (2010) tuloksia.

Phan The ym. (2009) valmistivat agarista emulsiokalvoja, joissa käytettiin rasvana kasviöljyä. Agarpohjaisten emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyys oli pienimmillään  $0,14 \cdot 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Näiden emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyys mitattiin 57 %:n suhteellisessa kosteudessa eli lähellä omassa tutkimuksessa käytetyn 54 %:n suhteellista kosteutta. Tässä tutkimuksessa vesihöyrynläpäisevyys oli 50 %:n mehiläisvahakalvoissa keskimäärin  $0,12 \cdot 10^{-10} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , joka on parhaimpia emulsiokalvotutkimusten vesihöyrynläpäisevyytuloksia. Mikäli tätä 50 %:n mehiläisvahakalvoa verrataan synteettiseen LDPE-kalvoon, on 50 %:n mehiläisvahakalvon vesihöyrynläpäisevyys 10 kertaa suurempi (Phan The ym. 2009). Tämän perusteella emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyys poikkeaa muovikalvojen vesihöyrynläpäisevyydestä.

Mekaanisten ominaisuuksien tulokset olivat melkein päinvastaiset verrattuna vesihöyrynläpäisevyytuloksiin. Ainoastaan 50 %:n mehiläisvahakalvo erosi Youngin moduulin ja vetolujuuden suhteen tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) muista kalvoista. Samaan tulokseen ovat tulleet myös muut emulsiokalvotutkimukset, joiden mukaan rasvan lisääminen polysakkaridikalvoon huonontaa sen mekaanisia ominaisuuksia (Phan The ym. 2002, Maftoonazad ym. 2007). Etenkin Maftoonazad ym. (2007) saivat vastaavanlaisia tuloksia, kun he valmistivat pektiinipohjaisia emulsiokalvoja, joissa käyttivät rasvana mehiläisvaahtaa. Mehiläisvahapitoisuuden lisääminen pektiinikalvossa vähensi emulsiokalvon vetolujuutta (Maftoonazad ym. 2007). Muiden emulsiokalvojen kohdalla 10 %:n ja 30 %:n rasvapitoisuudet eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi vertailukalvon mekaanisista ominaisuuksista. Tämän tutkimuksen suurin vetolujuus oli vertailukalvolla (31,1 MPa). Phan The ym. (2009) valmistivat agarkalvoja, joissa he käyttivät rasvana kasviöljyä. Agarkalvon vetolujuus oli suurimmillaan 29,1 MPa. Kalvojen vetolujuudet olivat lähellä toisiaan. Mikäli tämän tutkimuksen emulsiokalvoja verrataan esimerkiksi LDPE-kalvon vetolujuuteen, olivat tulokset kaukana emulsiokalvojen vetolujuudesta. LDPE:n vetolujuus oli suurimmillaan 114 MPa (Phan The ym. 2009).

Emulsiokalvojen murtovenymät eivät tässä tutkimuksessa eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan, joka oli yllättävää. Murtovenymämittausten keskihajonnat olivat suuret, joka mahdollisesti aiheutti sen, etteivät tulokset eronneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. Phan Then ym. (2002) tutkimuksessa arabinoksyalaanipohjaisten emulsiokalvojen

murtovenyvyystulokset olivat tämän tutkimuksen kalvoja muutaman prosentin pienemmät, kun taas Quezada Gallon ym. (2000) metyyliiselluloosapohjaisten emulsiokalvojen murtovenyvyystulokset olivat noin kolme kertaa suuremmat. Yleisesti hieman pienemmät murtovenyvyystulokset muihin emulsiokalvotutkimuksiin verrattuna johtuvat GGM:sta, joka pienentää kalvon murtovenymää. Sorbitolipitoisuuden suurentaminen 40 %:sta esimerkiksi 60 %:iin olisi mahdollisesti suurentanut murtovenymää, mutta toisaalta se olisi saattanut pienentää kalvojen vetolujuutta. Tämän tutkimuksen kalvojen murtovenyvyydet (8,3–6,8 %) jäivät Phan The ym. (2009) valmistamien agarpohjaisten emulsiokalvojen murtovenymistä, jotka olivat suurimmillaan 27,5 %. Synteettisen LDPE-kalvon murtovenyvyys oli suurimmillaan 965 % (Phan The ym. 2009), mikä kertoo eron emulsiokalvoon verrattuna.

#### 4 PÄÄTELMÄT

Tässä tutkimuksessa päästiin tavoitteeseen eli saatiin valmistettua GGM-KGM-pohjaisia emulsiokalvoja eri rasvoilla ja rasvapitoisuuksilla. Kokeiden perusteella saatiin selville, että 100 %:n mehiläisvaha- ja rypsiöljypitoisuudet olivat kokeessa käytetylle reseptille liian suuret. Ylimääräinen rasva keskittyi kalvon reunoille, minkä kuivuminen kesti normaalia kauemmin ja mikä muodosti kalvoon epätasaisen näköisen ulkoreunan. Huoneenlämpötilassa kuivatut kalvot olivat tasaisempia kuin lämpökaapissa (60 °C) kuivatut. Huoneenlämpötilassa kuivatut kalvot irtosivat petrimaljoilta helpommin.

Tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) 50 %:n mehiläisvahakalvo erosi muista kalvoista, paitsi 30 %:n mehiläisvahakalvosta, vesihöyrynläpäisevyydessä, Youngin moduulissa ja vetolujuudessa. Vahapisaroiden pienempi koko verrattuna öljypisaroiden kokoon vaikutti mahdollisesti siihen, että mehiläisvahakalvoilla oli pienempi vesihöyrynläpäisevyys. Mehiläisvahapitoisuuden suureneminen vähensi GGM-KGM-pohjaisen emulsiokalvon mekaanista kestävyyttä. Öljypisaroita pienemmät vahapisarat vaikuttivat emulsiokalvomatriisiin ilmeisesti siinä määrin, että emulsiokalvosta tuli hauraampi ja vähemmän jäykkä verrattuna öljykalvoihin ja vertailukalvoon. Emulsiokalvon vesihöyrynsuoja parani lineaarisesti, kun mehiläisvahapitoisuutta nostettiin 10 %:sta 50 %:iin. Rypsi- ja mäntyöljykalvot 30 %:n rasvapitoisuudella eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi vertailukalvosta mekaanisissa ominaisuuksissa ja vesihöyrynläpäisevyydessä. Öljypisaroilla ei siis ollut odotettua vaikutusta 30 %:n pitoisuudella GGM-KGM-pohjaisessa emulsiokalvomatriisissa. Kalvot eivät

eronneet toisistaan tilastollisesti merkitsevästi murtovenyvyyden suhteen. Tämä oli yllättävää etenkin 50 %:n mehiläisvahakalvon kohdalla, koska se erosi kuitenkin tilastollisesti merkitsevästi ( $p < 0,05$ ) vetolujuuden ja Youngin moduulin suhteen.

Seuraavassa tutkimuksessa olisi tutkittavien rasvojen hyvä olla ominaisuuksiltaan mahdollisimman erilaisia. Tässäkin tutkimuksessa oli tarkoitus alun perin valita mäntyöljy, joka ei olisi aivan rypsiöljyn kaltainen esimerkiksi kiinteän rasvan osalta. Rypsi- ja mäntyöljykalvot eivät 30 %:n pitoisuudella eronneet merkitsevästi vertailukalvosta mekaanisten ominaisuuksien ja vesihöyrynläpäisevyyden osalta, minkä takia voitaisiin käyttää esimerkiksi kaksinkertaista pitoisuutta. Suurempi murtovenyvyys kalvolle voitaisiin saavuttaa optimallisemmalla pehmittimen ja kalvopolymeerin välisellä suhteella. Homogenoointinopeuden ja -ajan vaikutusta emulsiokalvojen vesihöyrynläpäisevyyteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin voitaisiin myös tutkia. Tutkimuksessa voitaisiin tarkastella, estävätkö pienet rasvapisarat vesihöyryyn kulkeutumista emulsiokalvon läpi suurempia rasvapisaroita tehokkaammin.

## LÄHDELUETTELO

Bergentåhl BA, Claesson PM. 1997. Surface forces in emulsions. Teoksessa: Friberg SE, Larsson K, toim. Food emulsions, 3. p. New York: Marcel Dekker, Inc. s 57-109.

Bourtoom T, Chinnan MS, Jantawat P, Sanguandee R. 2006. Effect of plasticizer type and concentration on the properties of edible film from water-soluble fish proteins in surimi wash-water. Food Sci Technol 12:119-126.

Champagne CP, Fustier P. 2007. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. Curr Opin Biotechnol 18:184-190.

Chen C-H, Kou W-S, Lai L-S. 2009. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. Food Hydrocolloids 23:714-721.

Cheng LH, Karim A, Seow CC. 2008. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. Food Chem 107:411-418.

Coffey DG, Bell DA, Henderson A. 1995. Cellulose and cellulose derivatives. Teoksessa: Stephen AM toim. Food polysaccharides and their applications. New York: Marcel Dekker, Inc. s 123-153.

Dalgleis DG. 2004. Food emulsions: their structure and properties. Teoksessa: Friberg SE, Larsson K, Sjöblom J toim. Food emulsions. New York: Marcel Dekker, Inc. s 1-45.

Debeaufort F, Martin-Polo M, Voilley A. 1993. Polarity homogeneity and structure affect water vapour permeability of model edible films. J Food Sci 58:426-434.

Debeaufort F, Voilley A. 1995. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. Int J Food Sci Technol 30:183-190.

Friberg SE 1997. Emulsion stability. Teoksessa: Friberg SE, Larsson K, toim. Food emulsions, 3. p. New York: Marcel Dekker, Inc. s 1-57.



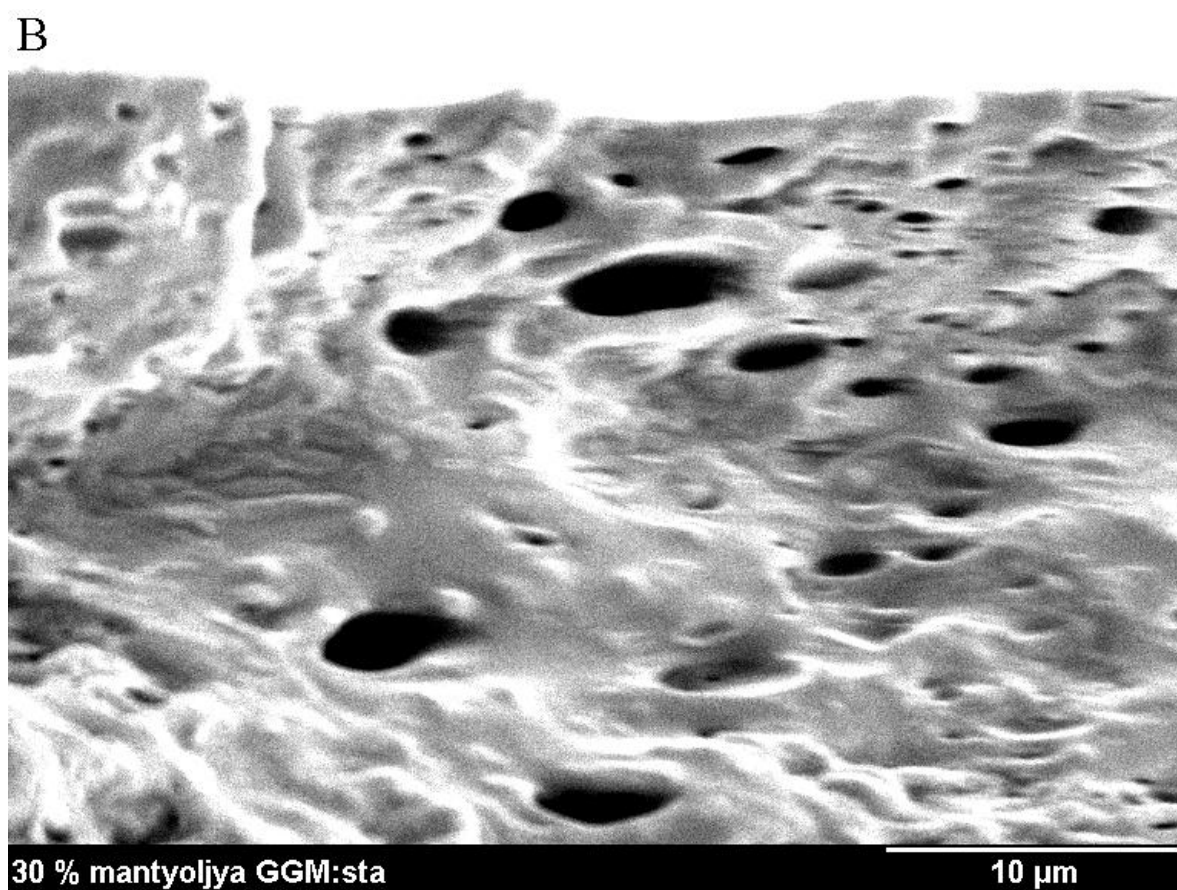
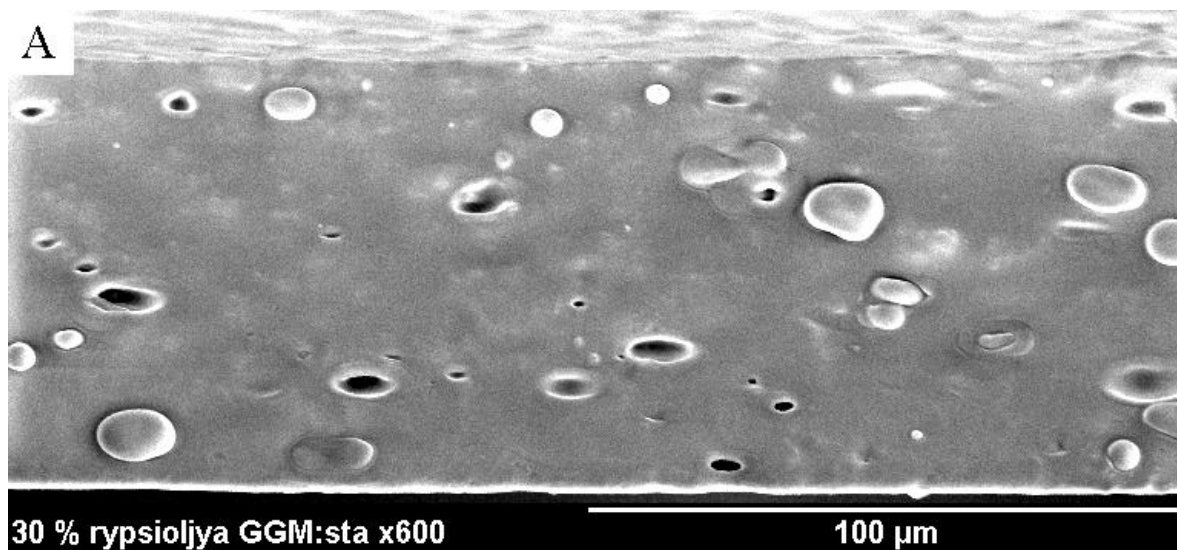
- Hambleton A, Debeaufort F, Beney L, Karbowiak T, Voilley A. 2008. Protection of active aroma compound against moisture and oxygen by encapsulation in biopolymeric emulsion-based edible films. *Biomacromolecules* 9:1058-1063.
- Hambleton A, Fabra M-J, Debeaufort F, Dury-Brun C, Voilley A. 2009. Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds. *J Food Eng* 93:80-88.
- Hamilton RJ. 1995. Commercial waxes: their composition and applications. Teoksessa: Hamilton RJ toim. *Waxes: chemistry, molecular biology and functions*. Great Britain: The oily press ltd. s 257-310.
- Hoefler AC. 2004a. Introduction to food hydrocolloids. Teoksessa: Hoefler AC, toim. *Hydrocolloids*. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc. s 1-14.
- Hoefler AC. 2004b. Hydrocolloids sources, processing, and characterization. Teoksessa: Hoefler AC, toim. *Hydrocolloids*. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc. s 7-27.
- Højje A, Grøndahl M, Tømmersaas K, Gatenholm P. 2005. Isolation and characterization of physicochemical and material properties of arabinoxylans from barley husks. *Carbohydr polym* 61:266-275.
- Galdeano MC, Grossmann MVE, Mali S, Bello-Perez LA, García MA, Zamudio-Flores PB. 2009. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Mater Sci Eng* 29:492-498.
- García MA, Martino MN, Zaritzky NE. 2000. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *J Food Sci* 65:941-947.
- Gioia L, Guilbert S. 1999. Corn protein-based thermoplastic resins: Effect of some polar and amphiphilic plasticizers. *J Agric Food Chem* 47:1254-1261.
- Gontard N, Guilbert S, Cuq J-L. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapour barrier properties of an edible wheat gluten film. *J Food Sci* 58:206-211.
- Greener Donhowe I, Fennema O. 1994. Edible films and coatings: Characteristics formation, definitions, and testing methods. Teoksessa: Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo M toim. *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. s 1-25.
- Griffin WC. 1949. Classification of surface-active agents by HLB. *J Soc Cosmet Chem* 1:311-326.
- Jongjareonrak A, Benjakul S, Visessanguan W, Tanaka M. 2006. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatine of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *Eur Food Res Technol* 222:229-235.
- Karbowiak T, Debeaufort F, Voilley A. 2007. Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion-based edible films. *Food Hydrocolloids* 28:879-888.
- Katsuraya K, Okuyama K, Hatanaka K, Oshima R, Sato T, Matsuzaki K. 2003. Constituents of konjac glucomannan: chemical analysis and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Carbohydr Polym* 53:183-189.
- Kester JJ, Fennema OR. 1986. Edible films and coatings: a review. *Food Technol* 40:47-59.
- Krog NJ. 1997. Food emulsifiers and their chemical and physical properties. Teoksessa: Friberg SE, Larsson K, toim. *Food emulsions*, 3. p. New York: Marcel Dekker, Inc. s 141-188.
- Krog NJ, Sparsø FV. 2004. Food emulsifiers: Their chemical and physical properties. Teoksessa: Friberg SE, Larsson K, Sjöblom J, toim. *Food emulsions*, 4. p. New York: Marcel Dekker, Inc. s 1-45.
- Larsson K. 2004. Molecular organization in lipids and emulsions. Teoksessa: Friberg SE, Larsson K, Sjöblom J, toim. *Food emulsions*. New York: Marcel Dekker, Inc. s 93-106.
- Maftoonazad N, Ramaswamy HS, Marcotte M. 2007. Evaluation of factors affecting barrier, mechanical and optical properties of pectin-based films using response surface methodology. *J Food Process Eng* 30:539-563.

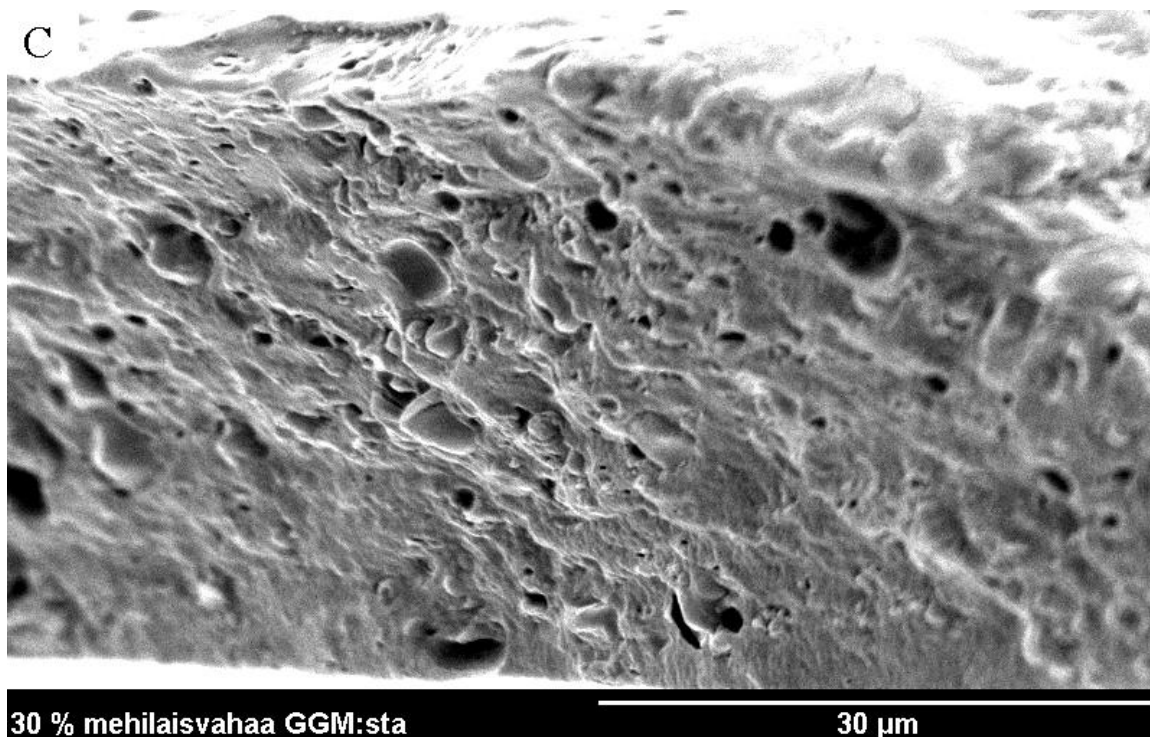
- Mikkonen KS, Tenkanen M, Cooke P, Xu C, Rita H, Willför S, Holmbom B, Hicks K, Yadav MP. 2009. Mannans as stabilizers of oil-in-water beverage emulsions. *Food Sci Technol* 42:849-855.
- Mikkonen KS, Heikkilä MI, Helén H, Hyvönen L, Tenkanen M. 2010. Spruce galactoglucomannan films show promising barrier properties. *Carbohydr Polym* 79:1107-1112.
- Nelson DR, Blomquist GJ. 1995. Insect waxes. Teoksessa: Hamilton RJ, toim. *Waxes: chemistry, molecular biology and functions*. Great Britain: The oily press ltd. s 1-90.
- O'Brien RD. 1998. Raw materials. Teoksessa: O'Brien RD, toim. *Fats and oils*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc. s 1-46.
- Park J-S, Ruckenstein E. 2001. Viscoelastic properties of plasticized methylcellulose and chemically crosslinked methylcellulose. *Carbohydr Polym* 46:373-381.
- Péroval C, Debeaufort F, Despre D, Voilley A. 2002. Edible arabinoxylan-based films 1. Effects of lipid type on water vapour permeability, films structure and other physical characteristics. *J Agric Food Chem* 50:3977-3983.
- Péroval C, Debeaufort F, Seuvre A-M, Cayot P, Chevet B, Despre D, Voilley A. 2004. Modified arabinoxylan-based films grafting of functional acrylates by oxygen plasma and electron beam irradiation. *J Memb Sci* 233:129-139.
- Phan The D, Debeaufort F, Péroval C, Despre D, Courthaudon JL, Voilley A. 2002. Arabinoxylan-lipid-based edible films and coatings. 3. Influence of drying temperature on film structure and functional properties. *J Agric Food Chem* 50:2423-2428.
- Phan The D, Debeaufort F, Voilley A, Luu D. 2009. Influence of hydrocolloids nature on the structure and functional properties of emulsified edible films. *Food Hydrocolloids* 23:691-699.
- Piculell L. 1995. Gelling carrageenans. Teoksessa: Stephen AM, toim. *Food polysaccharides and their applications*. New York: Marcel Dekker, Inc. s 205-244.
- Quedaza Gallo JA, Debeaufort F, Callegarin F, Voilley A. 2000. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. *J Memb Sci* 180:37-46.
- Rolin C, Vries De J. 1990. Pectin. Teoksessa: Harris P, toim. *Food gels*. London: Elsevier. s 401-435.
- Sothornvit R, Krochta JM. 2000. Plasticizer effect on oxygen permeability of  $\beta$ -lactoglobulin films. *J Agric Food Chem* 48:6298-6302.
- Srinivasa PC, Ramesh MN, Tharanathan RN. 2007. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids* 21:1113-1122.
- Stanley NF. 1990. Carrageenans. Teoksessa: Harris P, toim. *Food gels*. London: Elsevier. s 79-121.
- Stauffer CE. 1999a. Emulsions and foams. Teoksessa: Stauffer CE, toim. *Emulsifiers*. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc. s 1-14.
- Stauffer CE. 1999b. Molecular Organization. Teoksessa: Stauffer CE, toim. *Emulsifiers*. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc. s 15-24.
- Stauffer CE. 1999c. Food Emulsifiers. Teoksessa: Stauffer CE, toim. *Emulsifiers*. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc. s 25-46.
- Stauffer CE. 1999d. Properties of emulsifiers. Teoksessa: Stauffer CE, toim. *Fats & oils*. Minnesota: American Association of Cereal Chemists, Inc. s 29-46.
- Stephen AM. 1983. Other plant polysaccharides. Teoksessa Aspinall GO, toim. *The polysaccharides* 2. p. New York: Academic Press. s 97-120.
- Stephen AM, Churms SC. 1995. Gums and mucilages. Teoksessa: Stephen AM, toim. *Food Polysaccharides*. New York: Marcel Dekker, Inc. s 377-440.

- Sternemalm E, Höije A, Gatenholm P. 2008. Effect of arabinose substitution on the material properties of arabinoxylan films. *Carbohydr Polym* 343:753-757.
- Suyatma NE, Tighzert L, Copinet A. 2005. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *J Agric Food Chem* 53:3950-3957.
- Voragen AGJ, Pilnik W, Thibault J-F, Axelos MAV, Renard CMGC. 1995. Pectins. Teoksessa: Stephen AM, toim. *Food polysaccharides and their applications*. New York: Marcel Dekker, Inc. s 287-339.
- Walton AG, Blackwell J. 1973. The polysaccharides. Teoksessa: Walton AG, Blackwell J, toim. *Biopolymers*. London: Academic Press Inc. s 1-18.
- Willför S, Rehn P, Sundberg K, Holmbom B. 2003. Recovery of water-soluble acetylgalactoglucomannans from mechanical pulp of spruce. *Tappi J* 2:27-32.
- Willför S, Sundberg K, Tenkanen M, Holmbom B. 2008. Spruce-derived mannans – A potential raw material for hydrocolloids and novel advanced natural materials. Review. *Carbohydr Polym* 72:197-210.
- Zhang Y-q, Xie B-j, Xin G. 2005. Advance in the applications of konjac glucomannan and its derivatives. *Carbohydr Polym* 60:27-31.

## LIITTEET

Liite 1. Pyyhkäisy-elektronimikroskooppikuvia emulsiokalvoista.





**Liite 2.** Mehiläisvahakalvojen keskimääräinen vesihöyrynläpäisy nopeus kolmella eri mehiläisvahapitoisuudella.

